

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES

SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS PROCESSADOS POR MEIO DE  
SOLVENTES ECOLÓGICOS E HALOGENADOS COM APLICAÇÃO  
FOTOVOLTAICA

CURITIBA

2018

LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES

SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS PROCESSADOS POR MEIO  
DE SOLVENTES ECOLÓGICOS E HALOGENADOS COM  
APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Física do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Doutora em  
Física.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

M543s

Menezes, Luana Cristina Wouk de

Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica / Luana Cristina Wouk de Menezes. – Curitiba, 2018.  
173 p. : il. color.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

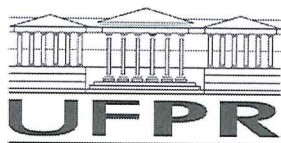
Orientadora: Lucimara Stolz Roman.

1. Células solares orgânicas. 2. Semicondutores orgânicos. 3. Solventes ecológicos.  
4. Estados de transferência de carga. 5. Aceitadores não fulerenos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 537

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES** intitulada: "**Semicondutores Orgânicos Processados por meio de Solventes Ecológicos e Halogenados com Aplicação Fotovoltaica**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 23 de Março de 2018.

  
LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Presidente da Banca Examinadora

  
DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR  
Avaliador Interno

  
MARCO CREMONA  
Avaliador Externo

  
GUINTHER KELLERMANN  
Avaliador Interno

  
CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF  
Avaliador Externo

*"All we have to decide is what to do with the time that is given us."*

*Gandalf - J. R. R. Tolkien*

## AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento dessa tese de doutorado foi possível graças à presença de pessoas fundamentais em cada etapa desse estudo, seja pela motivação e apoio, que foram essenciais, ou pela ajuda nos projetos, levantamento de dados e discussões de resultados. Além disso, gostaria de agradecer a você que está lendo essa tese. Saiba que ela foi escrita com muito carinho e dedicação. Espero que esse documento possa auxiliá-lo em alguma maneira a sua vida acadêmica! Deixo aqui meu muito obrigada a todos vocês!

Em especial, gostaria de pontuar algumas pessoas fundamentais. Agradeço a minha família, Rosana, Gilberto, Mateus, Weser, Fernanda, Bernardo, Daniela, Fran, João, Lilo, Inez, Dirceu, Cristiano, Thainá e Gabi por todo o amor, carinho e apoio mesmo à distância.

Quero expressar minha gratidão à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman, pela amizade, pelas maravilhosas oportunidades, conselhos e discussões de resultados proporcionados nesses 4 anos de doutorado. Além disso, sua ética, seriedade e amor pela ciência foram e serão um exemplo para minha carreira.

A todos os amigos do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE), Natasha, Liziane, Maiara, Marcelo, Cleber, Carola, Henrique, Matheus, Luiz, Leila, Osvaldo, Marcos, Nicholas, Ana, Martina, Kaike, Marcos (meninão), Marina, por proporcionarem um ambiente de pesquisa agradável e pela troca de experiências vivenciadas durante a trajetória acadêmica.

Aos amigos que a pós-graduação em física me proporcionou, em especial os covariantes Fabi, Rafael, Valber, Leandro e Bruno por tornarem a sala da pós mais divertida; Fabi, Taline, Fernanda e Karla pela amizade e convívio dentro e fora do poli.

À professora Fengling Zhang, por permitir que eu pudesse fazer o período de estágio de doutoramento em Linköping. Gostaria de agradecer imensamente à sua disposição, auxílio e confiança fornecidos a mim. Agradeço também aos membros do grupo BIORGEL (*bimolecular and organic electronics*), aos amigos do IFM e a todos que conheci durante minha estadia na Suécia.

Aos professores Marlus Koehler, Rodrigo Mossaneck, Emilson Viana, Dante Mosca Jr, Guinther Kellermann, Carlos Graeff e Marco Cremona pela disposição e dedicação em compor as bancas de qualificação e defesa. Agradeço cada correção, discussão e sugestão para significativamente melhorar esta tese.

Ao professor Aldo Zarbin e toda a galera do GQM pela disponibilidade e ajuda nos equipamentos. À professora Camilla (...) de Oliveira pela ajuda com as AFMs, com as sugestões para aperfeiçoar as apresentações e com os bombons que auxiliaram na hora do

nervosismo. Ao professor José Leonil Duarte e ao Wesley Renzi pela colaboração em diversos trabalhos.

Ao Frederik von Kieseritzky pelo fornecimento das porfirinas estudadas neste trabalho.

À Gislaine Klemba e ao Leandro Florentino.

À CAPES, CAPES-PDSE, CNPq e COPEL pelo suporte financeiro.

Às minhas dogs. Paçoca que ficou maior parte do tempo no meu colo enquanto escrevia a tese. À Marabou que chegou nas nossas vidas durante a fase de correções. Vocês são fonte de carinho infinito!

E por fim, meu agradecimento especial vai para o meu amado marido Francisco Junior pelo amor, cumplicidade, carinho e compreensão em todos os momentos. Obrigada por me aceitar e principalmente, acreditar em mim! Você é a razão para que meus dias sejam mais leves e felizes!

## RESUMO

Neste trabalho, filmes de semicondutores orgânicos processados por solventes ecológicos e halogenados são caracterizados por medidas ópticas, elétricas e morfológicas e aplicados como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Um solvente ecológico é apresentado para processar a heterojunção entre um polímero e uma molécula baseada em não fulerenos. Os dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção em volume baseados em não fulereno apresentam performance fotovoltaica comparável aos dispositivos processados por solventes halogenados. Foi observado uma queda nos valores da tensão de circuito aberto nos filmes de o-MA. Essa perda de energia foi estudada levando em consideração a formação dos estados de transferência de carga (CT). Por meio das medidas espectroscópicas pode-se estimar os valores da energia dos estados CT, o qual foi responsável pela queda de energia nas células ecológicas. Com esse resultado foi possível verificar a veracidade da teoria que relaciona a tensão de circuito aberto com as propriedades de interface entre os materiais doadores e aceptadores de elétrons. Investigações da estabilidade dos dispositivos em diferentes solventes foi estudada. A maior estabilidade do dispositivo em atmosfera ambiente é diretamente relaciona ao solvente utilizado para processar a camada fotossensível. Solventes halogenados também foram avaliados no processamento da mistura de dois materiais doadores de elétrons. A utilização de mais um material doador de elétrons foi necessária para ampliar o espectro de absorção da camada ativa. A combinação entre os dois materiais resultou em um aumento da performance fotovoltaica, comparado aos materiais doadores isolados. Esse aumento da performance é relacionado às mudanças morfológicas e à interação entre os doadores de elétrons por meio da transferência de energia não radiativa. Por fim, a água como solvente foi utilizada para processar os filmes de nanopartículas. As nanopartículas baseadas na mistura de dois materiais doadores de elétrons e um material doador e um aceptador foram sintetizadas seguindo o método de miniemulsão. Dispositivos fotovoltaicos foram testados com a camada fotossensível baseada em nanopartículas. As respostas fotovoltaicas dos dispositivos foram correlacionadas com as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes.

Palavras-chave: Células Solares Orgânicas, Semicondutores Orgânicos, Solventes Ecológicos, Estados de Transferência de Carga, Aceptadores Não Fulerenos



## ABSTRACT

In this study, we presented organic semiconductor films processed by eco-friendly and halogenated solvents. The films properties were investigated using optical and morphological techniques and applied as photoactive layer in organic photovoltaic device. A food-additive solvent is used to process the semiconductors heterojunction based on non-fullerene acceptor. The device performance of non-fullerene based solar-cells processed by eco-friendly solvent has power conversion efficiency comparable to the halogenated solvent. We observed an energy loss due to open circuit voltage reduction when the device is processed by green solvent. We investigated the energy loss through charge-transfer (CT) state formation. Using the highly sensitive spectroscopic technique, the CT energy were deduced. We concluded that the reduction of CT energy is one of the those responsible for the energy loss observed in eco-friendly device. We also investigated the stability of the device processed by distinct solvents. The film composed of green solvent exhibited higher air stability than the films of halogenated solvent. Other halogenated solvents were investigated in the donor-materials blend. We have included two donors in order to extend the absorption spectrum. The power conversion efficiency of solar cells based on two donor materials is higher than the device construct with isolated materials. The increase on device performance was correlated to morphological changes and to nonradiative energy transfer between the two donors. Nanoparticles based on two-donor and donor-acceptor blend have been synthesized using the miniemulsion technique. The nanoparticles were dispersed in the eco-friendliest solvent, water. We have tested the nanoparticles films as photoactive layer of photovoltaic device. The photovoltaic properties were fully described by optical and morphological properties.

Keywords: Organic Solar Cells, Organic Semiconductors, Eco-Friendly Solvent, Charge Transfer State, Non Fullerene Acceptors

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Estimativa da porcentagem de fonte de energia renovável utilizada para produção de eletricidade em escala global. Figura extraída e adaptada da referência [5] .....	26
<b>Figura 3.1</b> –A combinação de dois átomos de Carbono hibridizados (a) $sp^3$ (b) $sp^2$ e (c) $sp$ . H são os átomos de Hidrogênio necessários para a formação das moléculas etano, eteno e etino, respectivamente. Figura extraída e adaptada da referência [14] .....	30
<b>Figura 3.2</b> - Diagrama ilustrativo dos níveis de energia na formação dos orbitais moleculares $\sigma$ e $\pi$ . Figura extraída e adaptada da referência [15]. .....	31
<b>Figura 3.3</b> - (a) Orbitais e ligações químicas na molécula de benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais moleculares com as indicações do HOMO e LUMO.....	32
<b>Figura 3.4</b> - Ilustração da formação de éxcitons Frenkel e éxcitons de transferência de carga (CT).....	33
<b>Figura 3.5</b> - Ilustração do princípio de Franck-Condon. (a) A curva de energia potencial em função da coordenada apresenta as funções de onda vibracionais da molécula no estado fundamental $S_0$ e primeiro estado excitado $S_1$ . As linhas verticais são as transições eletrônicas. As sobreposições das funções de onda determinam a forma dos espectros (b) de absorção (linhas pontilhadas – região de maior energia) e emissão (linhas contínuas – região de menor energia) de acordo com a Equação 2. Figura extraída e adaptada da referência[14]. .....	34
<b>Figura 3.6</b> - Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Figura extraída e adaptada da referência [19]. .....	35
<b>Figura 3.7</b> - Ilustração do espectro da absorção e emissão das espécies hospedeira e convidada em função da energia. A sobreposição espectral da emissão do hospedeiro e absorção do convidado (área pintada) é um dos requisitos para haver transferência de energia. Figura adaptada da referência [14].....	37
<b>Figura 3.8</b> - Representação esquemática da transferência de energia do tipo Föster entre duas espécies, uma hospedeira (H) e uma convidada (C). $H^*$ e $C^*$ representam os estados excitados das espécies hospedeira e convidada, respectivamente. H e C representam os estados fundamentais. Os números (1) e (2) representam os elétrons nas espécies H e C, respectivamente. A representação dos elétrons é para destacar que na	

transferência FRET os elétrons permanecem na mesma espécie. As linhas tracejadas representam a transição não radiativa. ....	39
<b>Figura 3.9</b> - Representação esquemática da transferência de energia do tipo Dexter entre duas espécies, uma hospedeira (H) e uma convidada (C). H* e C* representam os estados excitados das espécies hospedeira e convidada, respectivamente. H e C representam os estados fundamentais. Os números (1) e (2) representam os elétrons nas espécies H e C, respectivamente. A representação dos elétrons é para destacar que na troca, o elétron (1) permanece no estado excitado, mas, em espécie diferente. ....	40
<b>Figura 3.10</b> - Esquema ilustrativo representando um dispositivos fotovoltaico orgânico na estrutura de monocamada .....	42
<b>Figura 3.11</b> - Espectro de radiação do Sol em condições AM 0 e AM 1,5. AM 0 corresponde a radiação com incidência direta. O espectro AM 1,5G corresponde a radiação quando o Sol está a 48,2 ° em relação à incidência direta.[37] .....	43
<b>Figura 3.12</b> - Curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada, e densidade de potência em função da tensão aplicada, de um dispositivo fotovoltaico orgânico. A curva J - V foi medida em condição de AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) de iluminação, os valores da potência foram obtidos por meio da expressão $P = V \cdot I$ . Os parâmetros fundamentais para caracterizar o dispositivo fotovoltaico orgânico estão ilustrados na figura.....	44
<b>Figura 3.13</b> - (a) Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. (b) Curva JxV sob iluminação com a inclusão das resistências de série e paralelo. Figura adaptada da referência [39] .....	46
<b>Figura 3.14</b> - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico orgânico na estrutura de heterojunção em bicamada.....	48
<b>Figura 3.15</b> - Esquema de operação de uma célula solar em heterojunção. No éxciton é fotocriado no material doador de elétrons. O processo é similar se o éxciton for criado no material aceitador de elétrons. Após a criação do éxciton, ocorre a difusão até a interface seguido por uma transferência de carga para o aceitador de elétrons. Uma vez dissociado o éxciton, as cargas livres vão para seus respectivos eletrodos. O princípio de funcionamento do dispositivo é detalhado no: Princípio de Funcionamento da Célula Solar Orgânica com Estrutura de Heterojunção Doador Aceitador.....	48
<b>Figura 3.16</b> - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico orgânico na estrutura de heterojunção em volume.....	49

<b>Figura 3.17</b> - Princípio de funcionamento (de 1 a 6) de uma célula solar na estrutura de heterojunção doador/aceitador. ....	50
<b>Figura 3.18</b> - Energia dos estados relevantes em uma interface doadora e aceitadora de elétrons. Diagrama de estados com as possíveis transições eletrônicas. A absorção de um fóton com energia maior que a energia de banda proibida do material doador ( $E_D^*$ ), gera um elétron ( $G_D^*$ ) no estado excitado do doador ( $D^*$ ). Após a excitação, existem vários caminhos possíveis para a geração do estado CS: A formação direta ( $k_{CS}^*$ ); A relaxação vibracional até o estado de transferência de carga de menor energia ( $CT_1$ ), o qual pode em seguida decair radiativamente para o estado fundamental (GS) ou dissociar ( $k_{CS}$ ) formando o estado CS; e a excitação óptica do $CT_1$ ( $G_{CT_1}$ ) e assim possíveis recombinações ( $k_f$ ) ou dissociações ( $k_{CS}$ ) para CS. E por último, a transferência de elétrons do CS para $CT_1$ ( $k_r$ ). Figura adaptada da referência [48] .....	52
<b>Figura 3.19</b> - Esquema ilustrativo dos níveis de energia HOMOe LUMO dos materiais semicondutores orgânicos doadores e aceptadores de elétrons. A diferença de 0,3 eV entre os níveis de energia dos materiais foi inicialmente atribuída para obter a dissociação dos éxcitons. Entretanto, eficientes células solares orgânicas apresentam menores diferenças entre os níveis de energia. Nessa tese, estudos apresentando células solares com diferenças desprezíveis serão apresentados. ....	54
<b>Figura 3.20</b> - Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia em uma célula solar orgânica na estrutura de heterojunção envolvendo a energia dos estados interfaciais ( $E_{CT}$ ). ....	58
<b>Figura 3.21</b> - Diagrama de energia do estado fundamental e excitado do complexo de transferência de carga. Figura adaptada da referência [65]. ....	59
<b>Figura 3.22</b> – Exemplos de homopolímeros: (a)MEH-PPV; (b)MDMO-PPV; (c) P3HT .....	65
<b>Figura 3.23</b> – Exemplos de grupos químicos utilizados para compor os copolímeros conjugados. (a)fluoreno; (b)tiofeno; (c) benzothiadiazole; (d)tieno(3,4-b)tiofeno; (e)quinoxaline; (f)benzodithiofeno. ....	66
<b>Figura 3.24</b> - Estrutura química do copolímero PSiF-DBT.....	67
<b>Figura 3.25</b> - Estrutura química do copolímero TQ1 .....	68
<b>Figura 3.26</b> - Estrutura química do copolímero PTB7-Th .....	69
<b>Figura 3.27</b> - Anel tetrapirrólico comum às Porfirinas .....	70
<b>Figura 3.28</b> - Estrutura química da porfirina Zn5BrTTp .....	71
<b>Figura 3.29</b> - Estrutura química dos fulerenos:(a) $C_{60}$ ; (b) $C_{70}$ ; (c)PCBM e (d)PC <sub>70</sub> BM .....	73
<b>Figura 3.30</b> - Estrutura química da molécula ITIC .....	74

<b>Figura 3.31</b> - Esquema representativo de três semicondutores cujo alinhamento dos níveis de energia de HOMO e LUMO facilita a transferência de carga entre eles. Nessa estrutura, cada interface pode dissociar o éxciton.....	76
<b>Figura 3.32</b> - Esquema representativo dos níveis de energia HOMO e LUMO de três semicondutores que operam em ligação paralela (dois doadores de elétrons e um aceitador de elétron). Os níveis de energia do terceiro componente estão representados pelas linhas tracejadas, indicando que não há interação entre os dois doadores de elétrons. ....	77
<b>Figura 4.1</b> - Representação ilustrativa das etapas de nanoestruturação dos semicondutores orgânicos. (a) Água (contendo surfactante) e clorofórmio (com o semicondutor orgânico) dispostos no mesmo recipiente, porém, imiscíveis. (b) Partículas formam-se após agitação magnética. A parte hidrofóbica do surfactante dispersa-se na solução contendo clorofórmio e polímero, enquanto que a parte hidrofílica do surfactante é dispersa na água. Em uma proporção maior de água (comparado ao clorofórmio), o polímero dispersa-se dentro da estrutura formada pelo surfactante. (c) Após a dispersão realizada por meio do ultrassom, as partículas reduzem o diâmetro para escala nanométrica. (d) O aquecimento térmico provoca a evaporação do solvente orgânico. (e) Após a diálise, o surfactante em excesso é extraído da amostra.....	87
<b>Figura 4.2</b> Figura representativa para uma injeção de elétrons e buracos em uma camada semicondutora isolada (a) e uma heterojunção (b).....	92
<b>Figura 5.1</b> - Espectros de absorção e fotoluminescência (excitação: 635 nm) dos filmes de PTB7-Th processados por o-DCB e o-MA. ....	97
<b>Figura 5.2</b> - Espectros de absorção e fotoluminescência (excitação: 635 nm) dos filmes de ITIC processados por o-DCB e o-MA. ....	99
<b>Figura 5.3</b> - Espectros de absorção e fotoluminescência normalizados dos filmes de PTB7-Th e ITIC processados por ((a) e (c)) o-MA e ((b) e (d)) o-DCB.....	100
<b>Figura 5.4</b> - (a) Coeficiente de absorção dos filmes de PTB7-Th:ITIC com proporção de 1:1.3. Os filmes foram processados por o-DCB e o-MA. (b) Esquema representativo dos níveis de energia HOMO e LUMO do material doador de elétrons, PTB7-Th, e do aceitador baseado em não fulereno, ITIC. As setas representam a diferença energética entre os materiais (os níveis de energia dos polímero e da molécula foram extraídos das referências [163] e [115], respectivamente).....	101

<b>Figura 5.5</b> - Espectro de fotoluminescência dos filmes (exc. 635 nm) de PTB7-Th:ITIC (1:1.3) processados por meio dos solventes (a) o-DCB e (b)o-Ma. Em cada gráfico, é feita a comparação com a fotoluminescência dos materiais isolados. A emissão do ITIC é similar em ambos os solventes, por isso, a análise da extinção da fotoluminescência é feita comparando as emissões do PTB7-Th.....	102
<b>Figura 5.6</b> - Figura ilustrativa da diferença morfológica dos filmes de PTB7-Th:ITIC processados por (a) o-DCB e (b) o-MA. O solvente ecológico apresenta menor densidade polimérica. Dessa maneira, a distância entre as cadeias do polímero é maior no o-MA, permitindo a migração da molécula de ITIC para regiões que não eram possíveis em filmes de o-DCB.....	103
<b>Figura 5.7</b> – Microscopia de força atômica dos filmes de PTB7-Th:ITIC (1:1.3): topologia em contraste de altura e de fase das superfícies dos filmes preparados por o-DCB ((a) and (b)) topologia em contraste de altura (escala em z 30 nm) e de fase das superfícies (escala em z 20 °) dos filmes preparados por o-MA ((d) and (e)). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do volume dos filmes de PTB7-Th:ITIC (1:1.3) preparados com o-DCB (c) e o-MA (f).....	104
<b>Figura 5.8</b> - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. (B) Diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo. ....	105
<b>Figura 5.9</b> - Curvas características (J - V) sob iluminação AM 1,5G de 100mW cm <sup>-2</sup> dos dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. ....	106
<b>Figura 5.10</b> – Eficiência de conversão de potência normalizada em função da espessura da camada de PTB7-Th:ITIC .....	108
<b>Figura 5.11</b> - Curvas características (J - V) sob iluminação AM 1,5G de 100mW cm <sup>-2</sup> dos dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelo solvente o-MA em diferentes proporções (D:A). ....	109
<b>Figura 5.12</b> - Curvas características da densidade de fotocorrente em função da tensão efetiva ( $J_L - V_{EF}$ ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. ....	110
<b>Figura 5.13</b> – Curvas da probabilidade de dissociação e coleta da carga (P(E,T)) em função do potencial efetivo ( $V_{EF}$ ) no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-	

Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.....	112
<b>Figura 5.14</b> – Curvas (J – V) em escala log-log medidas na ausência de luz dos dispositivos (a) de apenas elétrons com a camada PTB7-Th:ITIC processada por o-DCB e (b)o-MA. (c) Dispositivos de apenas buracos com a camada PTB7-Th:ITIC processada por o-DCB e (d) o-MA.....	113
<b>Figura 5.15</b> – Espectros de eletroluminescência dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. Os espectros de eletroluminescência dos dispositivos com filmes dos materiais isolados são apresentados para mostrar o deslocamento da eletroluminescência devido a formação dos estados interfaciais. ....	115
<b>Figura 5.16</b> – Eficiência quântica externa obtida pela técnica de FTPS-EQE do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada ativa processada pelo solvente ecológico, o-MA. A baixas energias (< 1,6 eV), as transições pelos estados CT são dominantes. Por meio do ajuste da Equação 52 foi estimado o valor de $E_{CT}$ (1,38 eV). As linhas verticais representam os valores de $V_{OC}$ caso apenas perdas por processos radiativos ( $qV_{RAD}$ ) dominassem o dispositivo. Entretanto, esse caso não é real e, considerando as perdas por processos não radiativos, é calculado o $V_{OC}$ do dispositivo.....	116
<b>Figura 5.17</b> – Eficiência quântica externa obtida pela técnica de FTPS-EQE do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada ativa processada pelo solvente ecológico, o-DCB. A baixas energias (< 1,6 eV), as transições pelos estados CT são dominantes. Por meio do ajuste da Equação 57 foi estimado o valor de $E_{CT}$ (1,41 eV). As linhas verticais representam os valores de $V_{OC}$ caso apenas perdas por processos radiativos ( $qV_{RAD}$ ) dominassem o dispositivo. Entretanto, esse caso não é real e, considerando as perdas por processos não radiativos, é calculado o $V_{OC}$ do dispositivo.....	116
<b>Figura 5.18</b> - Eficiência Quântica Externa de Eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.....	118
<b>Figura 5.19</b> - Avaliação da estabilidade da performance do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. Os dispositivos foram feitos em atmosfera controlada e avaliados em condição ambiente, seguindo o protocolo ISOS-D-1. ....	120

<b>Figura 5.20</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente. ....	121
<b>Figura 5.21</b> – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C: Espectro de absorção normalizado e espectro da intensidade fotoluminescência (exc 440 nm) de (a) Zn(5BrTTP); (b) PSiF-DBT; e (c)Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3). ....	126
<b>Figura 5.22</b> – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C: Espectro de absorção normalizado de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT com maior quantidade de porfirina (3:1). O tratamento térmico reduziu a região de absorção do polímero (~580 nm) comparado ao máximo de absorção. Esse fenômeno pode ser consequência da aproximação da molécula à cadeia polimérica.....	127
<b>Figura 5.23</b> – Curva do decaimento do estado excitado (exc 440 nm) dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C. As curvas foram obtidas por meio da técnica de TCSPC. IRF representa a resposta do laser. ....	129
<b>Figura 5.24</b> - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (sem tratamento e termicamente tratados a 100 °C. (c) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo (os valores dos níveis de PSiF-DBT, Zn(5BrTTP) e C <sub>70</sub> foram retirados de [189] [104][190], respectivamente). ....	130
<b>Figura 5.25</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) do dispositivo heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 100 °C. Observa-se que a mistura dos dois materiais resulta em um dispositivo mais eficiente comparado aos materiais isolados. Além disso, houve um aumento da performance quando o filme de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT foi tratado termicamente a 100 °C.....	131
<b>Figura 5.26</b> – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 100 °C. ....	132



<b>Figura 5.27</b> – Morfologia da superfície dos filmes(5 x 5 µm) de Zn(5BrTTP), PSiF-DBT e Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram avaliados sem tratamento e termicamente tratados a 100 °C. A área de varredura é de 5 µm x 5 µm, e a escala em z corresponde a 60 nm. O valor da rugosidade média da superfície das amostras é um dos indicativos da modificação morfológica. Entre o filme de PSiF-DBT e o filme da mistura (Zn(5BrTTP):PSiF-DBT), em que ambos estão sem tratamento térmico, houve uma mudança maior que 60% na rugosidade. Entre os valores de rugosidade dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT sem tratamento e termicamente tratados, houve um aumento de 20%.....	133
<b>Figura 5.28</b> – Gráficos em escala log-log da corrente em função do potencial ( $V_A - V_{BI}$ ) do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/Doador de elétrons/ $MoO_3$ /Al com a camada de doador de elétrons sendo Zn(5BrTTP):PSiF-DBT ou PSiF-DBT, sem tratamento; ou, Zn(5BrTTP):PSiF-DBT ou PSiF-DBT tratados termicamente a 100 °C. ....	135
<b>Figura 5.29</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C. Observa-se que a mistura dos dois materiais resulta em um dispositivo mais eficiente comparado aos materiais isolados. ....	136
<b>Figura 5.30</b> – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C. ...	136
<b>Figura 5.31</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de sem tratamento, tratado termicamente a 100 °C e 200 °C. Como a melhor performance foi obtida com tratamento a 100 °C, com essa condição, também foi avaliado maior quantidade de porfirina na mistura Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (3:1). ....	138
<b>Figura 5.32</b> – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C: Espectros de absorção normalizado dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de sem tratamento, tratado termicamente a 100 °C e 200 °C. Como a melhor performance foi obtida com 100 °C, com essa condição, também foi avaliado maior quantidade de porfirina na mistura Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (3:1). ....	138

<b>Figura 5.33</b> – Morfologia da superfície dos filmes (5 x 5 μm) de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram avaliados com uma proporção maior de porfirina (3:1) termicamente tratados a 100 °C e com proporção de (1:3) termicamente tratados a 200 °C. A área de varredura é de 5 μm x 5 μm, e a escala em z corresponde a 60 nm. O valor da rugosidade média da superfície das amostras é um dos indicativos da modificação morfológica. Entre o filme da mistura (Zn(5BrTTP):PSiF-DBT) 1:3 e 3:1, termicamente tratados a 100 °C, houve uma queda de 40%. Entre os valores de rugosidade dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) tratados termicamente em 100 °C e 200 °C houve uma queda de 35%. .....	139
<b>Figura 5.34</b> – Diagrama representativo dos níveis de energia do PSiF-DBT, Zn(5BrTTP) e C <sub>70</sub> em células solares. Cada passo apresenta a formação do éxciton, por meio da absorção de luz, e as interfaces em que há dissociação do éxciton. (a) criação do éxciton no fulereno e dissociação na interface com a porfirina; (b) criação do éxciton no fulereno e dissociação na interface com o polímero; (c) criação do éxciton no polímero e dissociação na interface com o fulereno; (d) criação do éxciton na porfirina e dissociação na interface com o fulereno; (e) na interface entre a porfirina e o polímero não é observado dissociação do éxciton, entretanto, o éxciton criado na Zn(5BrTTP) pode ser transferido para o PSiF-DBT. ....	140
<b>Figura 5.35</b> – Propriedades ópticas dos filmes: Espectro de absorção normalizado e espectro da intensidade fotoluminescência (exc 500 nm) de (a) MDMO-PPV; (b) PSiF-DBT; e (c)MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). ....	143
<b>Figura 5.36</b> – Morfologia da superfície dos filmes (5 x 5 μm) de (a) PSiF-DBT; (b) MDMO-PPV e (c) MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3) depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A escala em z é de 40 nm para todas as amostras. ....	143
<b>Figura 5.37</b> - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). (c) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo (os valores dos níveis de energia do MDMO-PPV foram extraídos da referência[195]. ....	144
<b>Figura 5.38</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). .....	145

<b>Figura 5.39</b> – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C70/Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).	147
<b>Figura 5.40</b> – Esquema representativo dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT. (a) Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em (b) um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.	149
<b>Figura 5.41</b> – Microscopia de força atômica (5 x 5 µm) dos filmes de nanopartículas (a) um componente e (b) dois componentes depositadas em substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A imagem apresenta a topografia dos filmes em contraste de altura com a escala em z corresponde a 60 nm.	150
<b>Figura 5.42</b> – Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas. Espectro de absorção normalizado e espectro de intensidade de fotoluminescência (exc 440 nm) dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de dois componentes e um componente. Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.	151
<b>Figura 5.43</b> – Curva do decaimento do estado excitado (exc 440 nm) dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de dois componentes e um componente. As curvas foram obtidas por meio da técnica de TCSPC.	152
<b>Figura 5.44</b> - Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/C <sub>70</sub> /Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente.	153
<b>Figura 5.45</b> – Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm <sup>-2</sup> ) do dispositivo heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/C <sub>70</sub> /Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente. Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.	154
<b>Figura 5.46</b> – (a)Espectro de absorção de filmes de nanopartículas de TQ1:PCBM. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme de nanopartículas de TQ1:PCBM.	156
<b>Figura 5.47</b> - Estrutura dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP_TQ1:PCBM/MoO <sub>3</sub> /Al com a camada de nanopartículas (92±10)nm	

tratada termicamente a 110 °C ou 140 °C (tratamento térmico adicional).(b) níveis de energia dos materiais (os níveis de energia do PEIE, TQ1 e PCBM foram extraídos das referências [7,59,91]). .....156

**Figura 5.48** – (a)Curvas características (J – V) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C (tratamento térmico adicional). (b)Curvas (J – V) em escala log-log dos dispositivos na ausência de iluminação. ....157

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Células solares orgânicas baseadas em não fulerenos processadas por solventes não halogenados. ....	81
<b>Tabela 3.2</b> - Relação entre os solventes utilizados para processar a camada ativa das células solares orgânicas com sua classificação de segurança. ....	82
<b>Tabela 3.3</b> – Significado dos símbolos utilizados para classificação de segurança. ....	83
<b>Tabela 4.1</b> - Relação dos materiais semicondutores orgânicos utilizados para o desenvolvido dessa tese. ....	84
<b>Tabela 5-1</b> – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. ....	106
<b>Tabela 5-2</b> – Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. ....	107
<b>Tabela 5-3</b> – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelo solvente o-MA em diferentes proporções (D:A).....	109
<b>Tabela 5-4</b> - Parâmetros necessários para calcular as perdas de energia por processos radiativos e não radiativos. ....	118
<b>Tabela 5-5</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente.....	121
<b>Tabela 5-6</b> - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente.....	122
<b>Tabela 5-7</b> – Valores do tempo de vida do estado excitado (observados em 625 nm) obtidos por meio da deconvolução das medidas de TCSPC. ....	129
<b>Tabela 5-8</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 100 °C. Os valores de J <sub>SC-EQE</sub> foram obtidos pela integração dos espectros de eficiência quântica externa dos dispositivos. ....	131

<b>Tabela 5-9</b> – Valores de mobilidade dos portadores de carga positiva para filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT e PSiF-DBT sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C .....	135
<b>Tabela 5-10</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C; ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 200 °C; ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT com mais quantidade de porfirina (3:1) tratado a 100 °C. ....	137
<b>Tabela 5-11</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). ....	145
<b>Tabela 5-12</b> - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C <sub>70</sub> /Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). ....	146
<b>Tabela 5-13</b> – Valores do tempo de vida do estado excitado obtidos por meio da deconvolução das medidas de TCSPC. ....	152
<b>Tabela 5-14</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/C <sub>70</sub> /Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente. ....	154
<b>Tabela 5-15</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP_TQ1:PCBM/MoO <sub>3</sub> /Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C (tratamento térmico adicional). ....	157
<b>Tabela 5-16</b> - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre cinco amostras de ITO/PEIE/NP_TQ1:PCBM/MoO <sub>3</sub> /Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C. ....	158

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Semicondutores Orgânicos</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Processos ópticos</b>	<b>33</b>
<b>3.3</b>	<b>Transferência de Energia entre Semicondutores Orgânicos</b>	<b>37</b>
3.3.1	Transferência Radiativa de Energia	38
3.3.2	Transferência Não Radiativa de Energia	38
<b>3.4</b>	<b>Células Fotovoltaicas Orgânicas</b>	<b>42</b>
3.4.1	Conversão da Energia Fotovoltaica	42
3.4.2	Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	43
3.4.3	Estrutura dos Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	47
<b>3.5</b>	<b>Princípio de Funcionamento da Célula Solar Orgânica na Estrutura de Heterojunção Doador/Aceitador</b>	<b>50</b>
3.5.1	Absorção de Fóton e Geração do Éxciton	51
3.5.2	Difusão do éxciton	51
3.5.3	Estado de Transferência de Carga	52
3.5.4	Dissociação do Éxciton	53
3.5.5	Transporte de Carga Livre Até os Eletrodos	54
3.5.6	Coleta de carga	57
<b>3.6</b>	<b>Quantificando as Perdas na Tensão de Circuito Aberto (<math>V_{OC}</math>)</b>	<b>57</b>
3.6.1	Energia dos Estados de Transferência de Carga ( $E_{CT}$ )	59
3.6.2	Relação entre $E_{CT}$ e $V_{OC}$	61
3.6.3	Perdas por Recombinações Radiativas e não Radiativas	63
<b>3.7</b>	<b>Materiais Utilizados como Semicondutores Orgânicos</b>	<b>65</b>
3.7.1	Materiais Doadores de Elétrons	65
3.7.2	Materiais Aceitadores de Elétrons	72
<b>3.8</b>	<b>Estratégias para aumentar a eficiência de Conversão de Potência</b>	<b>75</b>
3.8.1	Células Solares Baseadas em Não Fulerenos	75
3.8.2	Células Solares Orgânicas Ternárias	75
<b>3.9</b>	<b>Do Laboratório para a Indústria: A Necessidade da Utilização de Solventes Ecológicos</b>	<b>78</b>

3.9.1	Água	79
3.9.2	Solventes não Halogenados	80
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>84</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparação das amostras</b>	<b>84</b>
4.1.1	Preparação dos Filmes de PTB7-Th:ITIC	84
4.1.2	Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Volume dos Filmes de PTB7-Th:ITIC	85
4.1.3	Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)	85
4.1.4	Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Bicamada dos Filmes de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)	86
4.1.5	Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e MDMO-PPV	86
4.1.6	Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Bicamada dos Filmes de PSiF-DBT e MDMO-PPV	87
4.1.7	Síntese das Nanopartículas de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)	87
4.1.8	Dispositivo Fotovoltaico de heterojunção em Bicamada com Nanopartículas de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)	89
4.1.9	Síntese das Nanopartículas de TQ1:PCBM	89
4.1.10	Dispositivo Fotovoltaicos Baseados em Nanopartículas de TQ1:PCBM	90
<b>4.2</b>	<b>Métodos de caracterizações</b>	<b>90</b>
4.2.1	Curva Característica J-V	90
4.2.2	Métodos Espectroscópicos	91
4.2.3	Métodos Microscópicos	95
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b>Aditivo de Comida como Solvente de Células Solares Baseadas em Não Fulerenos</b>	<b>97</b>
5.1.1	Propriedades Ópticas – Absorção e Fotoluminescência dos Filmes	97
5.1.2	Propriedades Morfológicas dos Filmes de PTB7-Th:ITIC	104
5.1.3	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Baseados em não Fulerenos	106
5.1.4	Perdas no $V_{oc}$ Pela Formação dos Estados Interfaciais	114
5.1.5	Perdas por Processos de Recombinações Radiativas e Não Radiativas	118
5.1.6	Estabilidade das Células Fotovoltaicas Orgânicas em Diferentes Solventes	120
5.1.7	Conclusões Parciais	123
<b>5.2</b>	<b>Semicondutores Orgânicos Processados por Solventes Halogenados: Investigação do Terceiro Componente para Formar uma Célula Solar Orgânica Ternária</b>	<b>125</b>
5.2.1	Porfirina e Copolímero	125
5.2.2	Homopolímero e Copolímero	142
<b>5.3</b>	<b>Nanopartículas de Semicondutores Orgânicos Dispersas em Água</b>	<b>149</b>
5.3.1	Nanopartículas dos Materiais Doadores de Elétrons: Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT	149
5.3.2	Nanopartículas do tipo polímero-fulereo - TQ1:PCBM	156



<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>160</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>161</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>162</b>

## 1 INTRODUÇÃO

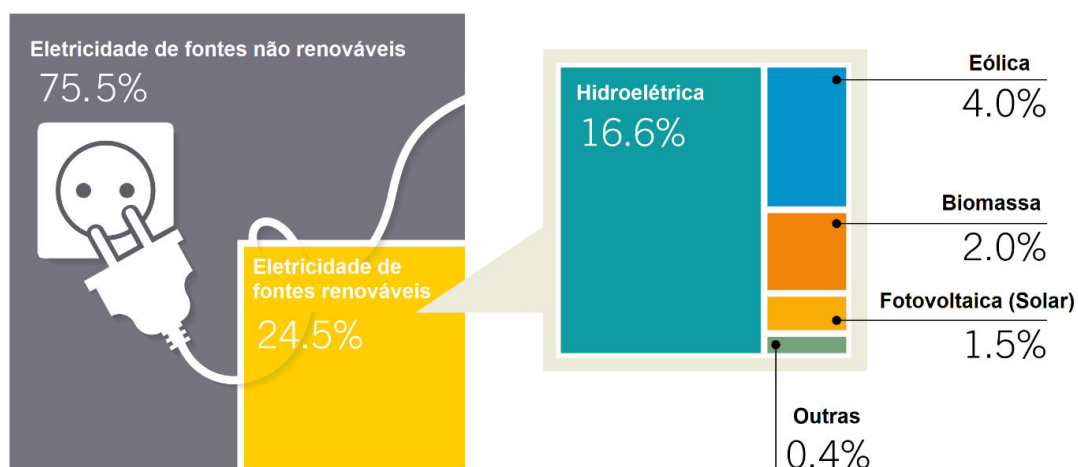
A interação da radiação eletromagnética com a matéria tem sido investigada durante séculos. Um efeito em particular é a interação da luz, com comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho, capaz de criar uma corrente elétrica em um circuito externo. Este fenômeno, chamado de efeito fotovoltaico, apresenta grande motivação para a construção de dispositivos capazes de converter energia elétrica a partir do Sol. Diversas classes de células solares estão sendo desenvolvidas, para que, juntamente com outras fontes de energia limpa, possam substituir o uso de meios não renováveis[1].

As consequências do uso de fontes de energia não renováveis é a principal preocupação mundial, conforme exposto na 21ª Conferência das Partes da UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) realizado no ano de 2017 em Paris. Nessa conferência, 195 países aprovaram o acordo para a redução da emissão de gases que causam o efeito estufa, visando evitar o aumento da temperatura média global[2]. Nesse acordo, o governo brasileiro comprometeu-se em reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, investindo no uso de energias renováveis e reflorestamento[3].

A energia solar é renovável, ecológica e abundante. A potência solar, incidida na superfície terrestre, é praticamente ilimitada comparado à necessidade humana [4]. Entretanto, analisando as fontes de produção de energia elétrica – que é a forma de energia mais proveitosa – em escala global, a energia solar é pouco utilizada[5] (**Figura 1.1**). Uma forma de aproveitar mais a energia do Sol é por meio de dispositivos fotovoltaicos, conforme citado anteriormente.

Dentre as alternativas de dispositivos fotovoltaicos, o desenvolvimento de células solares orgânicas – baseada em átomos de Carbono – oferece uma alternativa promissora. Os semicondutores orgânicos possibilitam a fabricação dos dispositivos por métodos em grande escala[6]. Dessa maneira, as células solares podem ser rapidamente depositadas a partir de tintas em técnicas de impressão, reduzindo o custo e a energia necessária para produção. Além do mais, os semicondutores orgânicos possuem alto coeficiente de absorção, possibilitando o uso de pequenas quantidades de material para absorver a maior parte da luz incidida. Essa vantagem permite a construção de dispositivos mais leves e flexíveis, podendo ser empregados em diversas estruturas, tais como coberturas leves, automóveis, janelas, bolsas e em aparelhos eletrônicos (celulares e tablets, por exemplo). Além do mais, devido a facilidade de manuseamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os módulos podem ser

colocados dentro das construções (casas, por exemplo) para converter a luz irradiada pelas lâmpadas em energia elétrica, novamente[7].



**Figura 1.1** - Estimativa da porcentagem de fonte de energia renovável utilizada para produção de eletricidade em escala global. Figura extraída e adaptada da referência [5]

Além das vantagens já citadas, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos podem facilitar o acesso de energia elétrica de forma rápida e barata para comunidades que não possuem eletricidade de nenhum tipo de fonte[8]. A realidade sem energia elétrica é vivenciada por cerca de 2% da população brasileira[9].

A eficiência de conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos orgânicos produzidos em escala laboratorial alcança 13% (dispositivos com dois semicondutores) [10]. Desse modo, essa tecnologia está sendo transferida para grandes escalas de produção. Entretanto, um ambiente totalmente seguro para a saúde humana e a utilização de materiais benignos ao meio ambiente são os principais requisitos para fabricação em larga escala. Mesmo que os semicondutores orgânicos não sejam tóxicos, os solventes utilizados para processá-los apresentam alta toxicidade e efeitos carcinogênicos[11]. Por exemplo, a classe dos solventes halogenados, que são os solventes mais utilizados para processar a camada semicondutora orgânica, são altamente prejudiciais ao meio ambiente[12]. Devido às suas propriedades de risco, existem leis e decretos para controlar o manuseio e descarte desses solventes[12]. Além do mais, o descarte inadequado dos rejeitos desses solventes pode ser, por um longo período, uma fonte de contaminação ambiental [13].

Desse modo, as diferentes estratégias utilizadas para aumentar a eficiência de conversão de energia dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos – dentre elas a utilização de semicondutores baseados em não fulerenos e inclusão de mais semicondutores na composição da camada fotossensível – devem ser investigadas tanto em solventes halogenados quanto em

solventes ambientalmente ecológicos. Portanto, nesta tese as caracterizações ópticas, elétricas e morfológicas de vários semicondutores orgânicos foram realizadas. Os filmes desses semicondutores orgânicos foram processados por meio de solventes ecológicos e halogenados. O objetivo dessa tese foi proporcionar um estudo compreensivo sobre os fenômenos físicos envolvidos no funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos e sugerir maneiras de preservar as propriedades desses dispositivos quando processados usando solventes ecológicos.

As questões principais que essa tese visa responder são:

- É possível substituir o uso de solventes comuns por solventes não prejudiciais e construir dispositivos fotovoltaicos orgânicos altamente eficientes? Os semicondutores orgânicos quando processados por diferentes solventes podem afetar nas propriedades elétricas dos dispositivos? Existe diferença na estabilidade do dispositivo onde a camada ativa composta por não fulerenos é processada por solventes halogenados e ecológicos?

- Pode-se aumentar a quantidade de fótons absorvidos incluindo mais semicondutores no dispositivo?

- É possível utilizar a água como solvente? Quais métodos devem ser empregados para obter maior eficiência de conversão de potência quando processados por água?

Este estudo foi desenvolvido no período de abril de 2014 a janeiro de 2018 no Laboratório de Dispositivos Nano-estruturados (DINE) localizado na Universidade Federal do Paraná, com subsídio da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e sob orientação da prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman. Durante o período de março de 2017 a setembro de 2017, foi realizado estágio de doutoramento no Departamento de Física, Química e Biologia (IFM – “*Institutionen för fysik, kemi och biolog*”) da Universidade de Linköping, na Suécia, sob a orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Fengling Zhang, com bolsa de estudos PDSE-CAPES (Processo 88881.134822/2016-01).

## 2 OBJETIVOS

Caracterizar os semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados e aplicar em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Como objetivos específicos, definem-se:

- i) Preparar e caracterizar filmes baseados em não fulerenos processados pelo solvente utilizado na indústria alimentícia e comparar com um solvente halogenado frequentemente utilizado;
- ii) Preparar e caracterizar filmes da mistura de semicondutores orgânicos doadores de elétrons processados por solventes halogenados.
- iii) Sintetizar e caracterizar filmes de nanopartículas de semicondutores orgânicos dispersos em água.
- iv) Aplicar os filmes em dispositivos fotovoltaicos orgânicos;
- v) Caracterizar os filmes por medidas espectroscópicas, microscópicas e elétricas.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

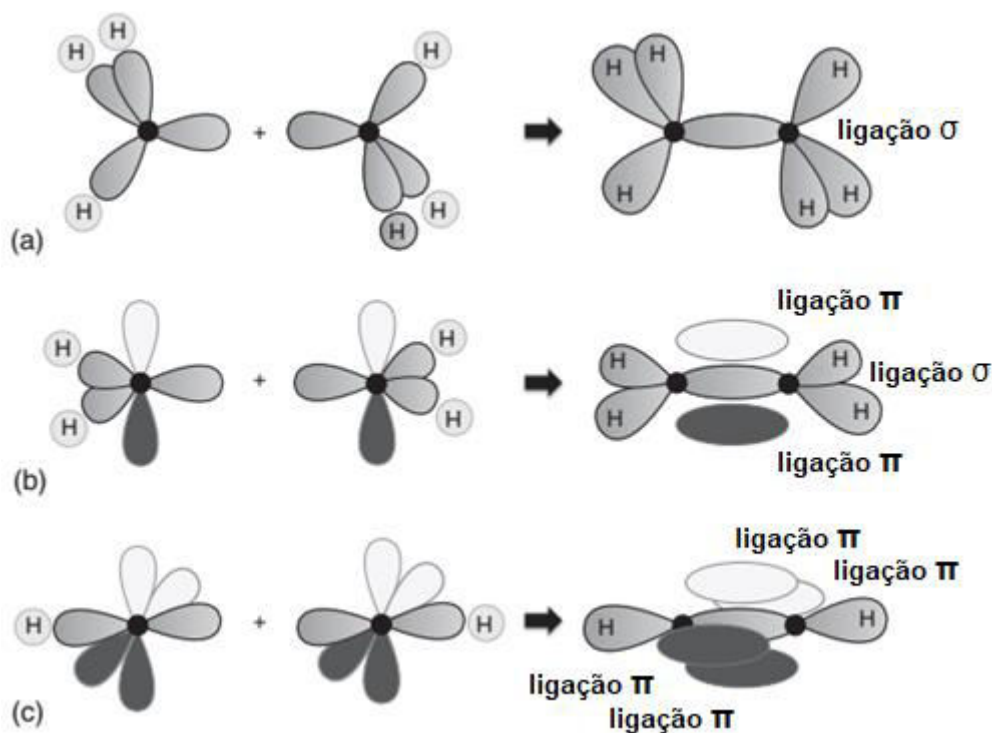
A conversão de energia solar em energia elétrica é o princípio básico de funcionamento de uma célula solar. Nesse capítulo são abordados, de maneira geral, a teoria que envolve os semicondutores orgânicos, e a explicação para a sua utilização em dispositivos fotovoltaicos. Em seguida, são apresentados a evolução, os métodos para caracterização e o princípio detalhado de operação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Por último, são discutidos os parâmetros que influenciam na perda de energia, o estado da arte do uso dos semicondutores orgânicos em dispositivos fotovoltaicos e estratégias para melhorar a performance dos dispositivos.

#### 3.1 Semicondutores Orgânicos

Semicondutores orgânicos conjugados são materiais baseados no átomo de Carbono. O Carbono possui seis elétrons, distribuídos entre os orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . Com essa configuração, o Carbono poderia fazer apenas duas ligações covalentes. Entretanto, o Carbono promove um dos elétrons  $2s$  para um orbital  $p$ , e forma orbitais híbridos resultantes da combinação linear entre os orbitais  $2s$  e  $2p$ . A hibridização pode ocorrer entre quatro orbitais, entre três ou entre dois deles. Quando os quatro orbitais são misturados (isso significa o orbital  $2s$  com os três orbitais  $2p$ ) resultam em quatro orbitais chamados  $sp^3$ . Como os quatro orbitais  $sp^3$  são equivalentes, eles formam uma simetria tetraédrica com um ângulo de  $109,5^\circ$  entre eles. Os orbitais híbridos  $sp^2$ , por sua vez, são formados a partir da combinação de um orbital  $2s$  com dois orbitais  $2p$ . Os três orbitais híbridos, estão distribuídos simetricamente em um plano, com um ângulo de  $120^\circ$  entre eles. Nessa hibridização, o orbital  $p$  não híbrido é ortogonal ao plano formado pelos orbitais  $sp^2$ . Na hibridização  $sp$ , a combinação entre o orbital  $2s$  com um orbital  $p$  resulta nos orbitais hibridizados  $sp$  com um ângulo de  $180^\circ$  entre eles.

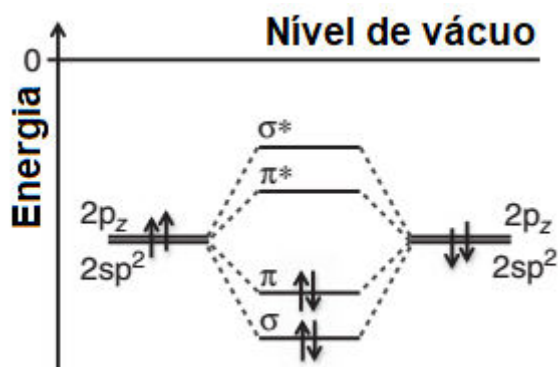
A ligação Carbono-Carbono gera os orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ , dependendo do tipo de hibridização que os átomos de Carbono possuem. A **Figura 3.1** apresenta esquematicamente a formação dos orbitais moleculares a partir da combinação dos orbitais atômicos de dois Carbonos com hibridizações diferentes. Os orbitais moleculares  $\sigma$  tem um eixo colinear de simetria e podem ser formados, por exemplo, a partir de dois orbitais atômicos hibridizados do Carbono. Os orbitais moleculares  $\sigma$  resultam em ligações  $\sigma$ . A interação entre os orbitais  $p$  que não foram hibridizados formam os orbitais moleculares  $\pi$ . Nos orbitais  $\pi$  os elétrons têm uma densidade de probabilidade acima e abaixo do eixo da molécula, formando uma ligação

$\pi$ . Os orbitais  $\sigma$  são responsáveis por manter a molécula junta, enquanto que os orbitais  $\pi$  contribuem pouco para a força atrativa do núcleo. As ligações  $\sigma$ , isoladas, são usualmente chamadas de ligações simples. As ligações duplas são formadas por uma  $\sigma$  mais uma  $\pi$ , e as ligações triplas por uma  $\sigma$  mais duas  $\pi$ .



**Figura 3.1** –A combinação de dois átomos de Carbono hibridizados (a)  $\text{sp}^3$  (b)  $\text{sp}^2$  e (c)  $\text{sp}$ . H são os átomos de Hidrogênio necessários para a formação das moléculas etano, eteno e etino, respectivamente. Figura extraída e adaptada da referência [14]

Os orbitais moleculares podem ser aproximados pela combinação linear dos orbitais atômicos. Essa combinação linear forma uma interferência construtiva das funções de onda eletrônicas, e uma interferência destrutiva entre elas. A interferência construtiva aumenta a densidade de elétrons entre os núcleos atômicos, fazendo com que esse orbital tenha caráter ligante. Por outro lado, a interferência destrutiva das funções de onda eletrônicas reduz a densidade de carga entre os núcleos, e o orbital é, portanto, associado à antiligante. A **Figura 3.2** ilustra a formação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes de uma ligação dupla entre os átomos de Carbono. A interação entre os orbitais  $2p_z$  está a uma distância maior dos núcleos. Assim, a separação dos orbitais ligante ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ) é de menor energia em comparação aos orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$ .

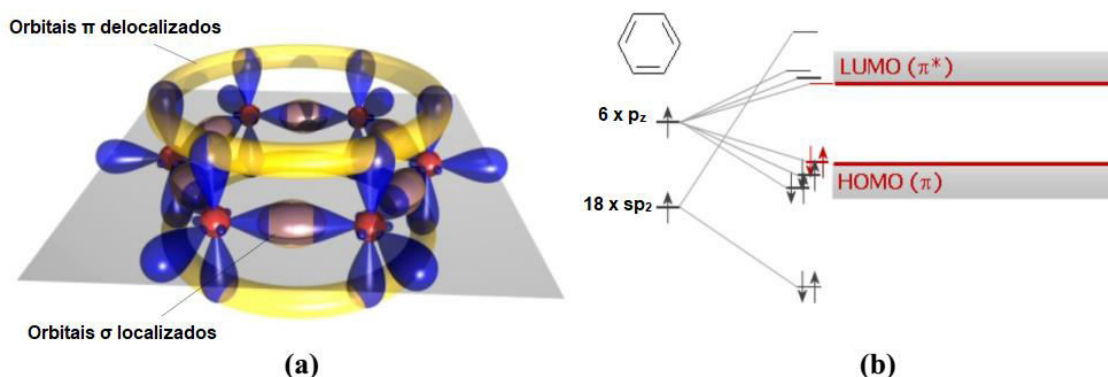


**Figura 3.2** - Diagrama ilustrativo dos níveis de energia na formação dos orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ . Figura extraída e adaptada da referência [15].

Em semicondutores orgânicos, os átomos de Carbono, no geral, apresentam a hibridização do tipo  $sp^2$ . A molécula em seu estado fundamental tem o orbital ligante ocupado por dois elétrons enquanto que o antiligante está vazio. A energia necessária para promover um elétron do orbital  $\sigma$  para o orbital  $\sigma^*$  é muito maior que a transição entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Desse modo, a transição entre os orbitais  $\sigma$  acontece envolvendo grande energia. Em contraste, a transição entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  é, em geral, na região do visível, o que possibilita a utilização da molécula para aplicações semicondutoras, como, por exemplo, em dispositivos fotovoltaicos e em dispositivos emissores de luz[16].

A interação de vários orbitais  $\pi$ , entre várias ligações de Carbono  $sp^2$ , produz uma sobreposição dos orbitais  $\pi$ . Essa alternância nas ligações simples e duplas chama-se conjugação, desse modo, os elétrons não estão isolados em uma ligação dupla, mas delocalizados por todo o sistema conjugado. Essa sobreposição de vários orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de níveis de energia que se assemelha à estrutura de bandas em semicondutores inorgânicos. Entretanto, defeitos químicos e físicos aparecem na estrutura dos semicondutores orgânicos, levando a redução da conjugação para unidades conjugadas. Desse modo, diferentes graus de conjugação são possíveis em um sistema orgânico. Na **Figura 3.3** está ilustrado o que acontece em uma molécula de benzeno juntamente com a representação do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital”) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – do inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”). Os orbitais HOMO e LUMO são chamados de orbitais de fronteira, e representam os orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente. A diferença energética entre o HOMO e o LUMO caracteriza-se como energia de banda proibida do material. Torções, defeitos estruturais ou presença de segmentos não conjugados modificam a delocalização do elétron e por consequência o valor da energia de banda proibida.





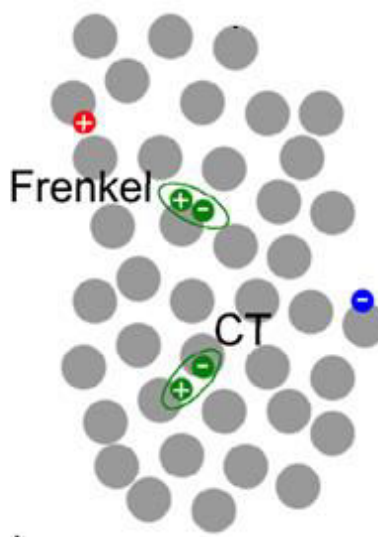
**Figura 3.3** - (a) Orbitais e ligações químicas na molécula de benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais moleculares com as indicações do HOMO e LUMO.

Devido a desordem há uma variação na energia dos orbitais de fronteira, e a densidade de estados é descrita por uma função gaussiana[17], dada por:

$$g(\epsilon) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

Em que  $\epsilon$  são os valores de energia,  $N$  é a densidade de estados no volume e  $\sigma$  é o desvio padrão da distribuição e representa o grau de desordem do sistema.

A absorção do fóton promove um elétron para um nível mais energético (promoção do HOMO para o LUMO em semicondutores orgânicos). A ausência do elétron no HOMO deixa um buraco positivamente carregado. A atração entre o elétron e o buraco, por meio de forças Coulombianas, forma um par entre eles, conhecido por éxciton. Sistemas orgânicos possuem baixos valores para a constante dielétrica (comparado aos inorgânicos), assim, a interação entre o elétron e o buraco torna-se forte, reduzindo a distância de separação entre as cargas. Desse modo, o éxciton criado em semicondutores orgânicos tende a permanecer na unidade molecular, e são chamados de éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel. Éxcitons Frenkel tem uma energia de ligação na ordem de 100 meV[18]. Casos em que o éxciton localiza-se sobre unidades adjacentes também são observados em sistemas orgânicos. Pares elétron-buraco, em que cada carga está em uma unidade diferente são chamados de éxciplex ou éxcitons de transferência de cargas (CT – do inglês “Charge Transfer”). A **Figura 3.4** ilustra esquematicamente os dois tipos de éxcitons comumente encontrados em semicondutores orgânicos.



**Figura 3.4** - Ilustração da formação de éxcitons Frenkel e éxcitons de transferência de carga (CT)

### 3.2 Processos ópticos

A intensidade da absorção (ou emissão) de luz, depende do número de fótons absorvidos (ou emitidos) por segundo e por molécula. Entretanto, a taxa de uma transição óptica, e, conseqüentemente, a intensidade de absorção e emissão, dependem de alguns fatores que serão descritos a seguir. Quando um dos dois elétrons de spin oposto é promovido para um orbital de maior energia, o spin ( $s = \pm 1/2$ ) não muda, e assim, o spin total ( $S = \sum s_i$ ) continua sendo  $S=0$ . Dessa maneira, a multiplicidade ( $M = 2S + 1$ ) tanto do estado fundamental quanto do estado excitado é 1, denominados estados singletos ( $S_0$  para o estado fundamental;  $S_1, S_2, \dots$  para o estado excitado). Estados denominados tripletos ( $T_1, T_2$ ), por sua vez, têm *spin* paralelo. Dessa maneira, devido aos dois elétrons de spin paralelo, o spin total é  $S=1$  e a multiplicidade é 3.

As transições entre estados com diferentes multiplicidades são proibidas, devido a mudança de spin. Isto significa que, transições do tipo singleto-singleto e tripleto-tripletto são permitidas, entretanto singleto-tripletto e tripleto-singleto são proibidas[19]. Contudo, é possível ocorrer cruzamento de intersistema (isto é, cruzamento entre o primeiro estado excitado  $S_1$  com o primeiro estado tripleto  $T_1$ ) devido, por exemplo, ao acoplamento spin-órbita do elétron. A eficiência desse acoplamento depende do número atômico, sendo favorecido com a presença de um átomo pesado na estrutura química da molécula[20].

Em condições reais, os átomos que compõem a molécula oscilam ao redor da sua posição de equilíbrio com uma determinada frequência vibracional ( $\omega$ ) e uma energia

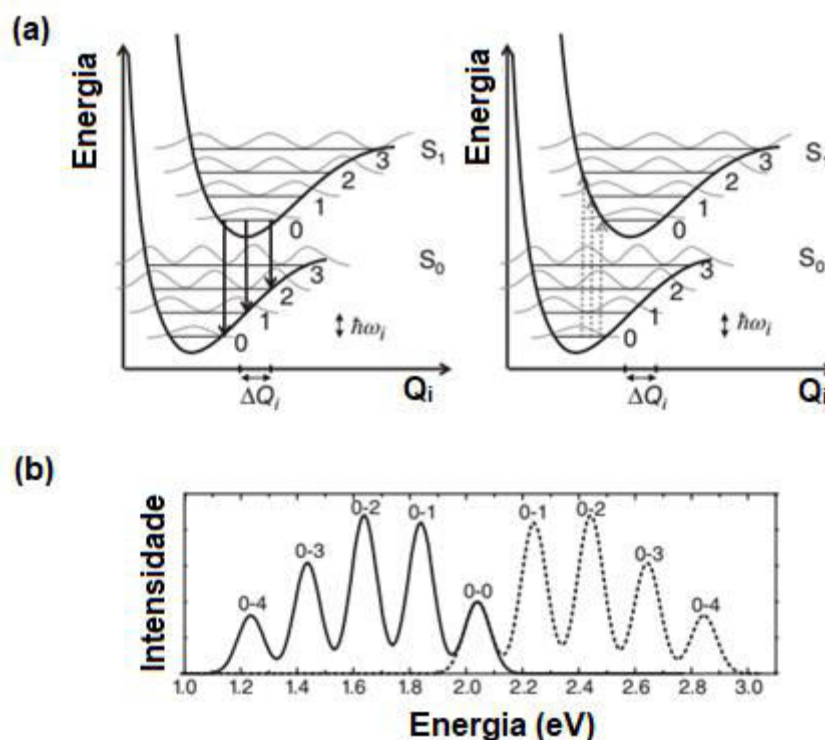
vibracional associada  $\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega \hbar$ , onde  $n$  é o número quântico vibracional. Os movimentos vibracionais dos átomos de uma molécula poliatômica são complexos. Como existem várias ligações, cada uma pode fazer sua própria vibração. Os modos vibracionais mais conhecidos são vibração de estiramento, e vibrações por deformações angulares no plano e para fora do plano da molécula[21]. Quando os diferentes átomos que constituem uma molécula oscilam, eles formam um sistema de osciladores acoplados.

Usando o diagrama simplificado em que a energia de potencial da superfície molecular é função da posição  $Q_i$  (também conhecida por coordenada de configuração), a energia vibracional quantizada para cada modo pode ser indicada por linhas horizontais nomeadas 0,1,2 e assim por diante (**Figura 3.5**). A **Figura 3.5** também mostra a dependência da energia potencial no estado fundamental e no estado excitado em função da coordenada  $Q_i$ . No estado excitado, há um afastamento entre os núcleos. Esse afastamento deve-se à repulsão nuclear provocado pela menor densidade de elétrons entre os núcleos atômicos. As energias dos diferentes modos vibracionais podem refletir no formato dos espectros de absorção e emissão[19].

Quando um fóton é absorvido, a molécula muda do estado fundamental para o estado excitado. Levando em consideração que o núcleo possui uma massa muito maior que a dos elétrons, a transição eletrônica é muito mais rápida que o movimento nuclear. Desse modo, pode-se assumir que a transição eletrônica ocorre sem mudanças na posição dos núcleos. De tal modo, no diagrama de energia potencial (**Figura 3.5**), a transição eletrônica pode ser representada pelas setas verticais. De acordo com a **Equação (2)** [14], a intensidade da transição é modulada pela sobreposição das funções de onda vibracionais  $\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle$  ( $\Psi_{vib,f}$  e  $\Psi_{vib,i}$  são definidos como a função de onda do estado final e inicial, respectivamente) e a probabilidade de transição de um nível vibracional 0 do estado fundamental para um nível vibracional  $m$  do estado excitado é representado por  $I_{0-m}$ [14,20,22].

$$I_{0-m} = \left| \langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle \right|^2 = \frac{S^m}{m!} e^{-S} \quad (2)$$

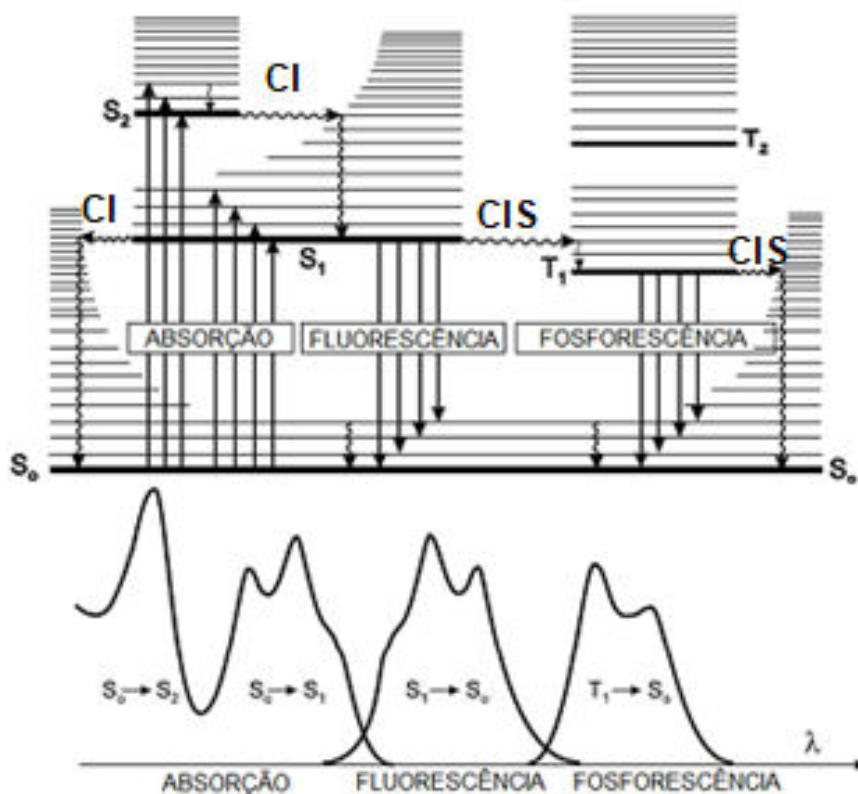
Também conhecido como fator de Franck-Condon,  $I_{0-m}$  depende do grau de acoplamento elétron-fônon do material ( $S$  – também conhecido como parâmetro de Huang-Rhys), quando a molécula relaxa do estado excitado para a configuração de equilíbrio do estado fundamental.



**Figura 3.5** - Ilustração do princípio de Franck-Condon. (a) A curva de energia potencial em função da coordenada apresenta as funções de onda vibracionais da molécula no estado fundamental  $S_0$  e primeiro estado excitado  $S_1$ . As linhas verticais são as transições eletrônicas. As sobreposições das funções de onda determinam a forma dos espectros (b) de absorção (linhas pontilhadas – região de maior energia) e emissão (linhas contínuas – região de menor energia) de acordo com a Equação 2. Figura extraída e adaptada da referência[14].

Vamos considerar o que acontece quando uma molécula absorve um fóton. Se, por exemplo, a promoção permite o elétron localizar-se no terceiro nível vibracional do estado excitado  $S_1$  a transição é chamada  $S_1 \leftarrow S_0$  0-3. Após a absorção, a molécula irá perder sua energia vibracional pela conversão interna, que ocasiona pela emissão de fônons com energia  $\omega\hbar$ . Com a liberação dos fônons, a molécula irá para o estado vibracional 0 do estado excitado  $S_1$ . Essa conversão é da ordem de picosegundos. O mesmo ocorre quando um fóton é emitido. Se por exemplo, durante a emissão há uma transição do estado  $S_1$  para o terceiro nível vibracional do estado fundamental, a transição é chamada  $S_1 \rightarrow S_0$ . Portanto, a maior ou menor sobreposição das funções de onda vibracionais em uma transição determinam o formato dos espectros de absorção e emissão, conforme ilustrado na **Figura 3.5**.

O diagrama de Perrin-Jablonski, apresentado na **Figura 3.6**, ilustra os processos possíveis de transições radiativas e não radiativas. Os estados eletrônicos singletos são chamados  $S_0$  (estado eletrônico fundamental)  $S_1$ ,  $S_2$  e tripletos  $T_1$ ,  $T_2$ . Cada estado eletrônico tem seu estado vibracional associado e é representado pelas linhas horizontais.



**Figura 3.6** - Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Figura extraída e adaptada da referência [19].

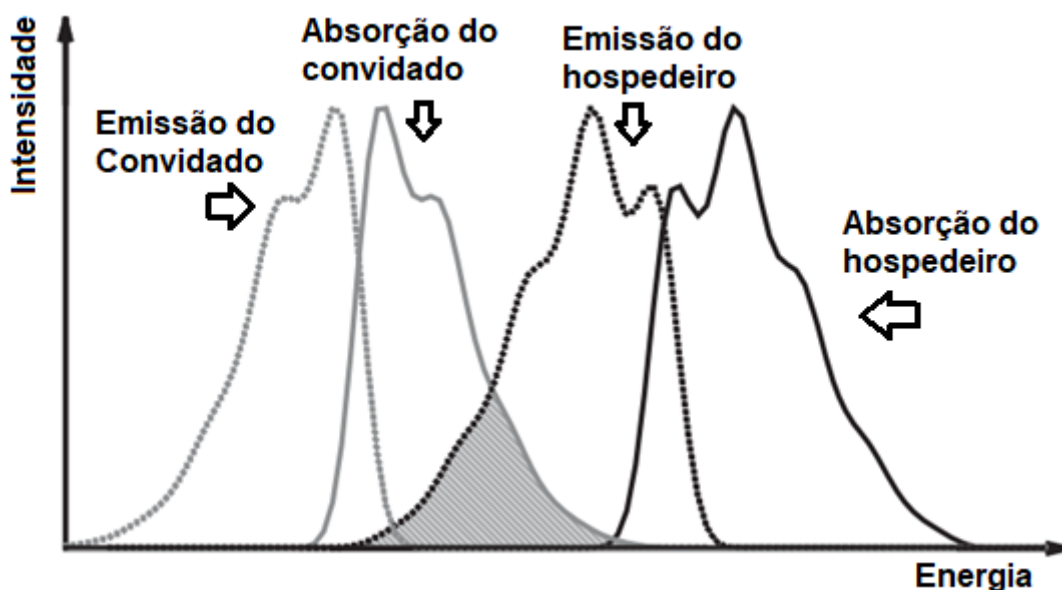
Dependendo da energia do fóton absorvido, o elétron pode mover-se para os níveis vibracionais de  $S_1$ ,  $S_2$  conforme regra de seleção descrita anteriormente. A energia envolvida em cada transição é exemplificada no espectro da intensidade em função do comprimento de onda. A partir da absorção da luz, vários processos de desexcitação podem ocorrer. Moléculas em estados vibracionais excitados  $S_1$  rapidamente relaxam para o estado vibracional fundamental. Essa transição é não radiativa e acontece entre  $10^{-13}$  s e  $10^{-11}$  s [19].

Quando ocorre uma transição de forma não radiativa entre dois estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spin, esse processo é chamado de conversão interna (CI). Na CI não há mudança de *spin* e ocorre em  $10^{-12}$  s ou menos [23]. A emissão de fótons na transição  $S_1 \rightarrow S_0$  é chamada de fluorescência e acontece entre  $10^{-10}$  s e  $10^{-8}$  s. A energia da transição de fluorescência é menor que na transição de absorção, devido a diferença na configuração molecular do estado fundamental e excitado. Assim, o espectro de fluorescência é localizado em menores energias que o espectro de absorção. Esse deslocamento da fluorescência, em relação a absorção, é conhecida por deslocamento de Stokes, e está relacionado com o grau de distorção das configurações nucleares entre o estado fundamental e o estado excitado. Devido ao forte acoplamento entre o elétron e o fônon, os espectros de absorção e emissão podem ser ajustados por gaussianas [24] [25].

O terceiro processo de desexcitação é por meio do cruzamento de intersistema entre o estado  $S_1$  e  $T_1$ . O cruzamento de intersistema (CIS) é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a dois estados eletrônicos com diferentes multiplicidades. A mudança entre estados com diferentes multiplicidades, é, a princípio, proibida. Porém, conforme comentado anteriormente, o acoplamento spin-orbita pode ser suficiente para tornar isso possível. Desse modo, um elétron em  $S_1$  pode converter-se num estado  $T_1$ . Nesse estágio, duas transições podem acontecer: o elétron retornar para o estado  $S_1$  (e decair por fluorescência atrasada) ou relaxar termicamente até o nível de menor energia do  $T_1$ . A desexcitação de  $T_1$  pode ser não radiativa (predominante) ou radiativa, chamada de fosforescência. Devido às transições intersistemas serem lentas, a emissão radiativa de  $T_1 \rightarrow S_0$  é entre  $10^{-6}$  s a 1 s [19]. Além do mais, o espectro de fosforescência é localizado em menores energias que o espectro de fluorescência, pois a energia do menor nível vibracional do estado tripleto  $T_1$  é menor que o do nível  $S_1$ .

### 3.3 Transferência de Energia entre Semicondutores Orgânicos

De acordo com Birks [19,26] o transporte de energia entre moléculas pode ser diferenciado em transferência de energia, se ocorre entre moléculas de diferentes espécies, e migração de energia, se as moléculas são da mesma espécie. Tanto a migração, quanto a transferência de energia, podem ocorrer por processos radiativos ou não radiativos. Em ambos os casos, duas espécies, uma hospedeira e outra convidada – a partir daqui, será adotado hospedeiro (H) e convidado (C) para os doadores e aceitadores de energia, respectivamente –, interagem provocando a transferência da excitação. A sobreposição espectral da emissão do hospedeiro com a absorção do convidado, conforme representado na **Figura 2.31**, é fundamental para haver transferência de energia. Entretanto, dependendo da distância entre as espécies envolvidas e do caráter da transferência eletrônica, diferentes mecanismos podem ser observados.



**Figura 3.7** - Ilustração do espectro da absorção e emissão das espécies hospedeira e convidada em função da energia. A sobreposição espectral da emissão do hospedeiro e absorção do convidado (área pintada) é um dos requisitos para haver transferência de energia. Figura adaptada da referência [14].

### 3.3.1 Transferência Radiativa de Energia

Processos de transferência radiativa envolvem a emissão de um fóton, por uma molécula hospedeira, e subsequentemente, a absorção desse fóton pela molécula convidada. Levando em consideração o caráter da transição eletrônica, a transferência radiativa pode ser observada entre os estados singleto-singleto, e entre os estados tripleto-singleto [26]. A transferência radiativa de energia usualmente ocorre em líquidos menos densos, onde as espécies estão suficientemente separadas. Nessa situação, a distância de separação não permite a interação por meios não radiativos [14].

### 3.3.2 Transferência Não Radiativa de Energia

Diferentemente da transferência radiativa, a não radiativa acontece sem a emissão do fóton, e pode ocorrer devido a diferentes mecanismos de interação, seja por acoplamento Coulombiano, ou troca direta de carga. Quando a transferência de energia tem natureza dipolar – interação entre os dipolos de transição tanto da absorção quanto da emissão –, através da interação de longo alcance do dipolo elétrico do hospedeiro com o dipolo elétrico do convidado, é conhecida como transferência de energia tipo Föster. Por outro lado, quando há troca direta de elétrons entre o hospedeiro e o convidado, essa transferência é conhecida como transferência de energia do tipo Dexter. O processo de transferência de energia não

radiativo é irreversível, mais lento que as relaxações vibracionais, possuiu fraco acoplamento entre as moléculas envolvidas e pode ser descrito pela teoria da perturbação.

a. Transferência Tipo Förster

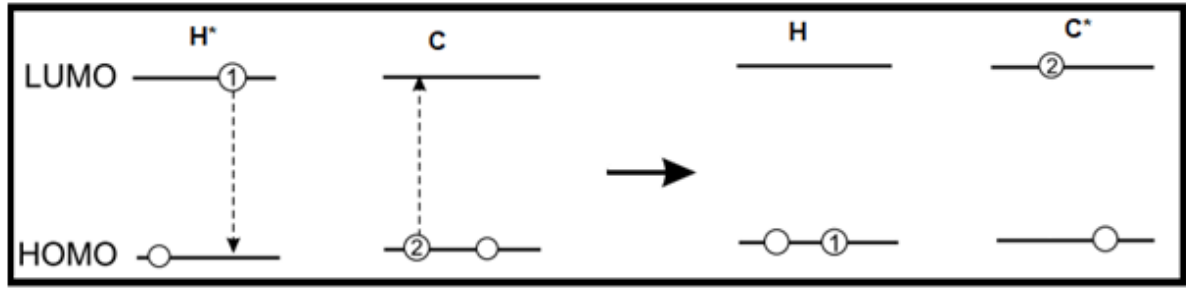
A transferência do tipo Förster, ou FRET (Transferência de Energia por Ressonância Förster, do inglês Förster Resonance Energy Transfer), ocorre de modo não radiativo e representa a interação pelo acoplamento coulombiano entre os dipolos de transição. Sendo assim, o FRET consiste na interação entre o hospedeiro e convidado pela ressonância dipolo-dipolo das espécies. Nesse processo de transferência de energia, o elétron que está inicialmente no estado excitado do hospedeiro ( $H^*$ ) retorna ao orbital do estado fundamental em H, enquanto que, simultaneamente, um elétron no convidado C é promovido ao estado excitado ( $C^*$ ), conforme descrito na **Equação (3)**.



Na **Figura 3.8**, estão representados esquematicamente os níveis de energia HOMO e LUMO das espécies hospedeira (H) e convidada (C). Inicialmente, a espécie hospedeira está com um elétron (1) no estado excitado ( $H^*$ ), enquanto a molécula convidada está com um elétron (2) no estado fundamental (C). O retorno do elétron (1) para o estado fundamental (H) provoca uma excitação simultânea no elétron (2), deixando-o no estado excitado ( $C^*$ ). Após a transferência, o convidado está eletronicamente no estado excitado, enquanto que o hospedeiro no fundamental. Desse modo, houve a transferência de excitação (energia) de forma não radiativa entre os envolvidos por meio de interação dos momentos de dipolo de transição.

A primeira explicação teórica para esse acoplamento de transferência não radiativa foi desenvolvida por Theodor Förster em 1946 [27]. A teoria de Förster mostra que a taxa da transferência de energia ( $k_{TE}$ ) é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre os momentos de dipolos de transições das espécies hospedeira e convidada ( $r$ ), e diretamente proporcional ao fator de alinhamento dos dipolos ( $k$ ), conforme **Equação (4)**.





**Figura 3.8** - Representação esquemática da transferência de energia do tipo Föster entre duas espécies, uma hospedeira (H) e uma convidada (C). H\* e C\* representam os estados excitados das espécies hospedeira e convidada, respectivamente. H e C representam os estados fundamentais. Os números (1) e (2) representam os elétrons nas espécies H e C, respectivamente. A representação dos elétrons é para destacar que na transferência FRET os elétrons permanecem na mesma espécie. As linhas tracejadas representam a transição não radiativa.

$$k_{TE} = \left(\frac{1}{\tau}\right) \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \quad (4)$$

Com,

$$R_0 = 9,78 \times 10^2 \left[ \frac{k^2 Q_H}{n^4} \int F_H(\lambda) \epsilon_C(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}} \quad (5)$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado do hospedeiro na ausência do convidado,  $R_0$  é o raio de Föster,  $Q_H$  é a eficiência quântica de fotoluminescência e  $n$  é o índice de refração. As sobreposições entre os espectros de emissão do hospedeiro e absorção do convidado são relacionadas pela integral da **Equação (5)**, com  $F_H$  como o espectro de emissão do hospedeiro e  $\epsilon_C$  o coeficiente de extinção molar do convidado. Com  $r = R_0$ , na **Equação (4)**, a taxa equivale à  $k_{TE} = 1/\tau$ . Assim, o raio de Förster é definido como a distância limite de separação das espécies, onde a probabilidade de transferência não radiativa é igual à probabilidade do decaimento radiativo do hospedeiro.

Como se trata de um mecanismo não radiativo, esta transferência de energia causa uma queda na intensidade na emissão e no tempo de vida do estado eletrônico excitado do hospedeiro. A transferência de energia do tipo Förster é frequentemente observada em células solares [28–35] e diretamente relacionada com o aumento de eficiência de conversão de potência.

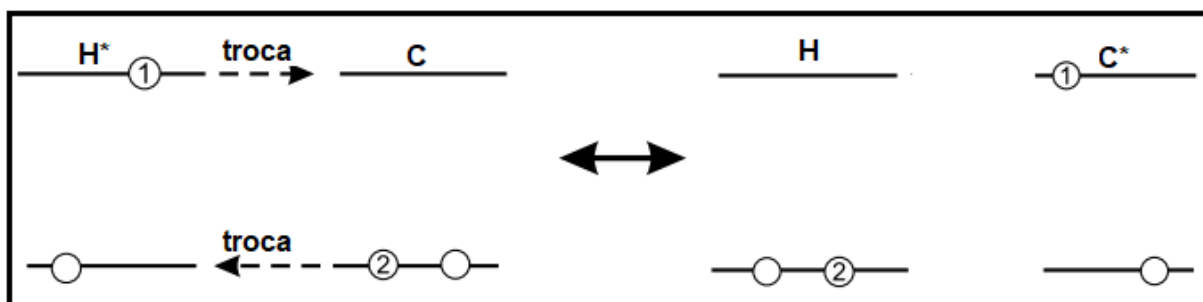
#### b. Transferência Tipo Dexter

Na transferência de energia tipo Dexter há uma troca simultânea de dois elétrons entre o hospedeiro e o convidado. O elétron que está no estado excitado do hospedeiro migra para o estado excitado do convidado, enquanto o elétron que está no estado fundamental do

convidado permuta para o estado fundamental do hospedeiro. A sobreposição entre as funções de ondas das espécies envolvidas é fundamental para permitir a troca de elétrons [26]. Assim, para que a transferência ocorra, a distância entre as espécies deve ser na ordem do tamanho molecular, diferentemente do observado para a FRET. Devido ao tempo de vida dos estados tripleto serem maiores que os singletos, a transferência do tipo Dexter geralmente é observada quando a transição é proibida. A taxa de transferência ( $k_D$ ) ainda depende da sobreposição espectral  $J$ , mas diferente da FRET, não depende dos momentos de transição. Assim,  $k_D$  pode ser representada como[14]:

$$k_D = B e^{-2\frac{r}{L}} J \quad (6)$$

em que  $B$  é uma constante de interação que não está relacionada diretamente às propriedades ópticas e  $L$  está relacionado ao raio do orbital dos estados das espécies envolvidas. Na **Figura 3.9**, estão representados esquematicamente os níveis de energia HOMO e LUMO das espécies hospedeira (H) e convidada (C). Inicialmente, a espécie hospedeira está com um elétron (1) no estado excitado ( $H^*$ ), enquanto a molécula convidada está com um elétron (2) no estado fundamental (C). Devido a sobreposição das funções de onda, o elétron (1) passa para o estado excitado do convidado ( $C^*$ ), e o elétron (2) passa para o estado fundamental do hospedeiro (H). Após a transferência, o convidado está eletronicamente no estado excitado, enquanto que o hospedeiro no fundamental. Desse modo, houve a transferência de excitação (energia) de forma não radiativa entre os envolvidos, por meio de troca eletrônica. Esse mecanismo de transferência é amplamente estudado em OLEDs (dispositivos orgânicos emissores de luz – do inglês “*Organic Light Emitting Diode*”) [36].



**Figura 3.9** - Representação esquemática da transferência de energia do tipo Dexter entre duas espécies, uma hospedeira (H) e uma convidada (C).  $H^*$  e  $C^*$  representam os estados excitados das espécies hospedeira e convidada, respectivamente. H e C representam os estados fundamentais. Os números (1) e (2) representam os elétrons nas espécies H e C, respectivamente. A representação dos elétrons é para destacar que na troca, o elétron (1) permanece no estado excitado, mas, em espécie diferente.

### 3.4 Células Fotovoltaicas Orgânicas

#### 3.4.1 Conversão da Energia Fotovoltaica

A conversão fotovoltaica baseia-se inicialmente na absorção de um fóton pela camada semicondutora. Nessa camada semicondutora, chamada de fotossensível (ou camada ativa), apenas fótons com energia maior que a região de banda proibida ( $E_g$ ) são eficientemente absorvidos, os demais fótons são refletidos ou transmitidos. Após a absorção da luz, são formados os éxcitons. Se o éxciton não recombinar, a energia do fóton pode ser convertida em energia elétrica por meio de um dispositivo fotovoltaico.

O dispositivo fotovoltaico orgânico mais simples consiste na camada semicondutora “ensanduichada” entre dois eletrodos, em que um dos eletrodos é transparente e o outro geralmente metálico. Essa estrutura de dispositivo é conhecida por célula solar monocamada (**Figura 3.10**). A luz entra no dispositivo através do eletrodo transparente e é absorvida pela camada ativa. O eletrodo metálico reflete a luz transmitida, proporcionando aos fótons que não foram absorvidos ao entrar no dispositivo a possibilidade de atravessar novamente a camada semicondutora. Dessa maneira, mais fótons podem ser absorvidos. Conforme discutido anteriormente, em semicondutores orgânicos a absorção de um fóton gera um éxciton fortemente ligado, e que deve ser dissociado para que se tenha carga livre. Essa dissociação ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontrada próxima às interfaces semicondutor orgânico/metálico. Após a dissociação dos éxcitons, as cargas fotogeradas devem ser coletadas pelos eletrodos. Para que se tenha trabalho em um circuito externo, a coleta de buracos e elétrons deve ser seletiva em cada eletrodo, isso significa que o dispositivo deve ser estruturado de maneira assimétrica. Desse modo, o elétron fotogerado é preferencialmente coletado pelo cátodo, enquanto que o buraco fotogerado é coletado pelo ânodo. Essa assimetria no dispositivo é introduzida por meio dos eletrodos com diferentes valores da função trabalho. O campo elétrico gerado por essa diferença entre as funções trabalho cria um potencial intrínseco do dispositivo ( $V_{BI}$  – do inglês “built-in”) responsável pelo encaminhamento das cargas aos seus respectivos eletrodos. Devido à assimetria, o dispositivo fotovoltaico comporta-se como um diodo.

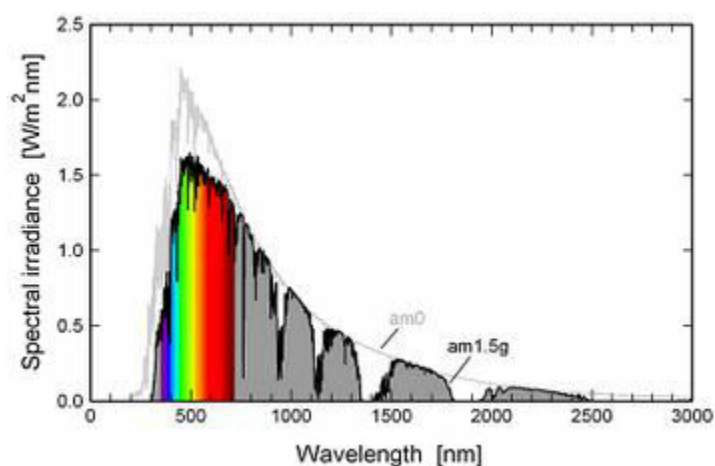


**Figura 3.10** - Esquema ilustrativo representando um dispositivos fotovoltaico orgânico na estrutura de monocamada

### 3.4.2 Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

#### a. Espectro Solar

Para comparar diferentes dispositivos fotovoltaicos em qualquer lugar do mundo e a qualquer momento, torna-se necessário o uso de um padrão para o espectro de iluminação solar. Assim o espectro de radiação solar, conhecido por AM 1,5G de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , é empregado durante a caracterização dos dispositivos. A radiação por meio do AM 1,5G representa a luz solar quando atinge um ângulo de  $48,2^\circ$  em relação à incidência direta. Além do mais, perdas da luz solar por meio de absorção e espalhamento provocado por gases que compõem a atmosfera (como por exemplo, ozônio, vapor de água, e dióxido de carbono) também são levadas em consideração, resultando na simulação da radiação solar na superfície terrestre. A **Figura 3.11** ilustra o espectro de radiação solar simulado pelo padrão AM 1,5G.

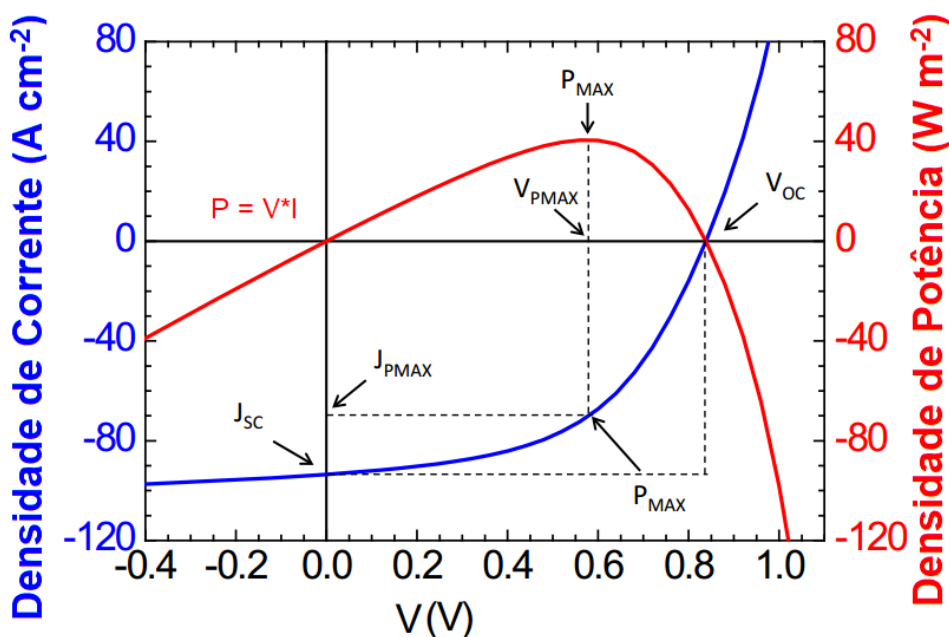


**Figura 3.11** - Espectro de radiação do Sol em condições AM 0 e AM 1,5. AM 0 corresponde a radiação com incidência direta. O espectro AM 1,5G corresponde a radiação quando o Sol está a  $48,2^\circ$  em relação à incidência direta.[37]

Observa-se que a maior intensidade de emissão é entre 400 nm a 750 nm. Sendo assim, materiais que absorvam nessa região são mais promissores para aplicação fotovoltaica.

c. Eficiência de Conversão de Potência

A potência que uma célula solar está dissipando em um sistema resistivo externo é o produto da corrente pela tensão que ela fornece. Desse modo, a performance da célula fotovoltaica depende do dispositivo e da resistência do circuito associado a ela. Um método padrão para caracterizar a performance da célula solar é por meio de medidas da corrente em função da tensão (I-V) do dispositivo sob iluminação padrão de AM 1,5G com intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup> (**Figura 3.12**). Ao considerar o valor da área do dispositivo, a corrente pode ser escrita como densidade de corrente (J). A varredura da tensão simula a presença de diferentes resistores em um circuito externo. O ponto de potência máxima ( $P_{MAX}$ ), representado na **Figura 3.12**, marca a condição de um circuito externo otimizado. A potência extraída de uma célula solar pode ser plotada em função da tensão, conforme apresentado na **Figura 3.12**.



**Figura 3.12** - Curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada, e densidade de potência em função da tensão aplicada, de um dispositivo fotovoltaico orgânico. A curva J - V foi medida em condição de AM 1,5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) de iluminação, os valores da potência foram obtidos por meio da expressão  $P = V \cdot I$ . Os parâmetros fundamentais para caracterizar o dispositivo fotovoltaico orgânico estão ilustrados na figura.

A eficiência de conversão de potência de um dispositivo fotovoltaico é estimada no seu ponto de potência máxima. A eficiência é definida como a razão entre a potência elétrica máxima fornecida pelo dispositivo ( $P_{MAX}$ ) pela potência da luz incidente ( $P_{IN}$ )

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{J_{MAX}V_{MAX}}{P_{IN}} \quad (7)$$

Onde  $J_{MAX}$  e  $V_{MAX}$  são a densidade de corrente fornecida pelo dispositivo e a tensão aplicada em condição de ponto de potência máxima, respectivamente.

Três parâmetros adicionais obtidos da curva J – V sob iluminação são definidos para analisar a performance de uma célula solar. Dois parâmetros estão relacionados quando a potência é nula. O ponto em que a tensão aplicada é zero corresponde à condição de curto circuito. A fotocorrente nesse ponto é conhecida como a corrente de curto circuito,  $J_{SC}$ . O outro ponto onde a potência é zero é quando a fotocorrente é zero. Este ponto é conhecido por tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ). O produto entre a densidade de corrente de curto circuito pela tensão de circuito aberto define a potência máxima que pode ser obtida pela célula solar em caso ideal. Assim, a razão

$$FF = \frac{J_{MAX}V_{MAX}}{J_{SC}V_{OC}}, \quad (8)$$

é conhecida como fator de preenchimento (FF) e quantifica o quão perto está o dispositivo medido da célula ideal. Em um caso ideal, a célula solar teria uma curva J – V quadrada (representado pelas linhas tracejadas na **Figura 3.12**).

Usando esses parâmetros, a eficiência de conversão de potência torna-se:

$$\eta = \frac{FFJ_{SC}V_{OC}}{P_{IN}} \quad (9)$$

Na ausência de luz (escuro), as células solares são diodos que conduzem apenas cargas em uma direção (direta) e bloqueiam a corrente em tensão reversa. Assim, pode-se definir que a densidade de corrente extraída  $J$  é:

$$J = J_L - J_{ESCURO}, \quad (10)$$

em que  $J_L$  é a densidade de corrente fotogerada e  $J_{ESCURO}$  é a densidade de corrente no escuro.

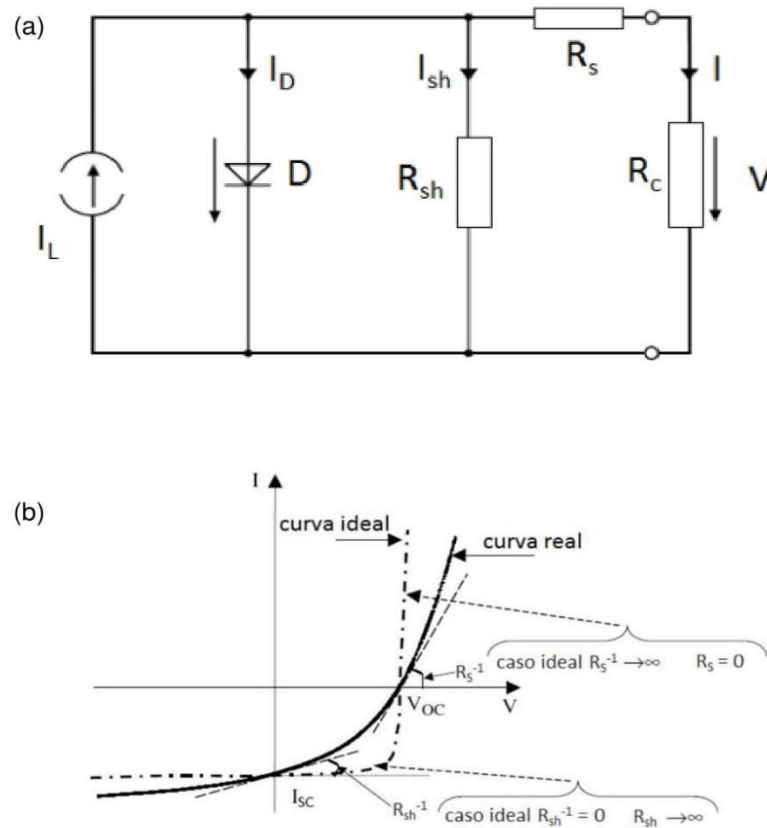
Para compreender os efeitos de resistências que resultam em baixas eficiências, o dispositivo fotovoltaico pode ser discutido através de um diagrama de circuito equivalente[38]. A **Figura 3.13** mostra o diagrama de circuito equivalente (DCE) utilizado para analisar o comportamento da curva J – V dos dispositivos fotovoltaicos. O circuito consiste de uma fonte de corrente ( $I_L$ ), um diodo (D), um resistor em série ( $R_S$ ), um resistor

em paralelo ( $R_{SH}$ ), um resistor de carga ( $R_C$ ), a queda de tensão sobre o  $R_C$  ( $V$ ) e a corrente que atravessa o  $R_C$  ( $I$ ). Em um caso ideal,  $R_S$  é zero e  $R_P$  é infinito, assim, evitando perdas na potência por efeito Joule. Entretanto, esse caso não acontece, especialmente quando são feitos filmes finos de semicondutores orgânicos. A imperfeição do filme pode levar a formação de *pinholes* (regiões do filme que não foram preenchidas) e induzir curtos circuitos entre os eletrodos. Essa formação de curtos e perdas por recombinação podem reduzir o  $R_{SH}$  e por consequência o fator de preenchimento. As contribuições para a  $R_S$  são resistências dentro da camada ativa e também resistências na interface da camada ativa com o eletrodo. As resistências  $R_S$  e  $R_{SH}$  estão relacionadas com a inclinação das retas tangentes à curva  $J - V$  (**Figura 3.13**), nos pontos  $V = V_{OC}$  e  $V = 0$ , respectivamente, segundo as equações

$$R_S(V = V_{OC}) \propto \left( \frac{dJ}{dV} \right)^{-1} \quad (11)$$

e

$$R_{SH}(V = 0) \propto \left( \frac{dJ}{dV} \right)^{-1} \quad (12)$$



**Figura 3.13** - (a) Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. (b) Curva  $J \times V$  sob iluminação com a inclusão das resistências de série e paralelo. Figura adaptada da referência [39]

d. Eficiência Quântica Externa

A razão entre o número de fótons incidentes no dispositivo fotovoltaico ( $N_F$ ) em relação do número de elétrons extraídos ( $N_q$ ) define a eficiência quântica externa (EQE) de um dispositivo fotovoltaico.

$$EQE(\lambda) = \frac{N_q}{N_F}, \quad (13)$$

que é tipicamente medida em condição de curto circuito ( $V = 0$ ).

Sendo

$$N_F = \frac{I_\lambda \lambda}{hc} \quad (14)$$

onde  $I_\lambda$  é a intensidade de luz incidente e  $\lambda$  é o comprimento de onda. E,  $N_q$  sendo

$$N_q = \frac{J_{sc}}{q} \quad (15)$$

Considerando as expressões acima, o EQE pode ser reescrito como

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{q} \times \frac{hc}{I_\lambda \lambda} = 1240 \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad (16)$$

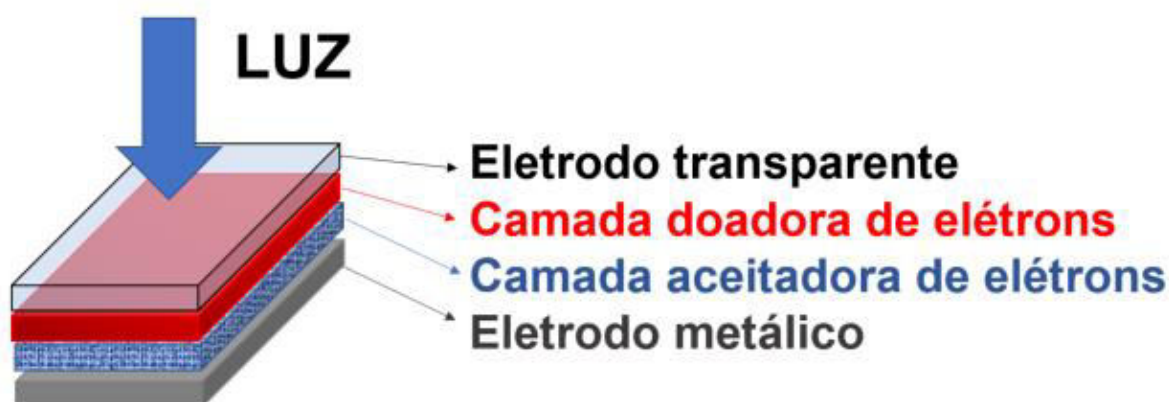
O EQE é menor que 100%, devido a perdas por processos ópticos e recombinação de carga. Por exemplo, alguns fótons podem ser perdidos pela absorção nos eletrodos. Essa perda reduz o número de cargas extraídas por fótons incididos, reduzindo o EQE. Além do mais, nem todo fóton absorvido na camada fotossensível será convertido em carga extraída. Uma quantidade dos pares elétron-buraco pode recombinar e reduzir o EQE do dispositivo.

### 3.4.3 Estrutura dos Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura de monocamada apresentam baixo valor de eficiência de conversão de potência (menor que 1%) devido à forte energia de ligação



dos éxcitons que não podem ser eficientemente dissociados. O primeiro avanço nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos foi com Tang e colaboradores em 1986[40] , com a inserção de dispositivos chamados de heterojunção em bicamada (**Figura 3.14**).



**Figura 3.14** - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico orgânico na estrutura de heterojunção em bicamada.

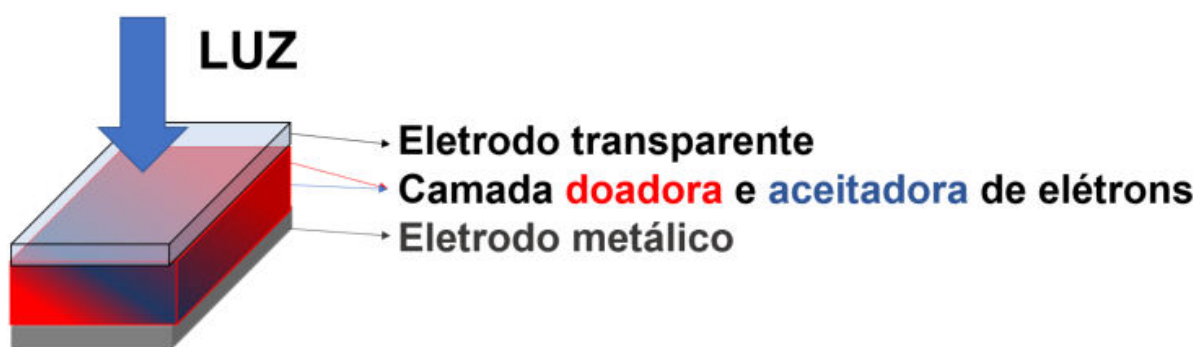
Na estrutura de heterojunção de bicamada, a camada fotossensível consiste na utilização de dois semicondutores orgânicos: o primeiro com características de doar elétrons (doador de elétrons) e o segundo com características de aceitar os elétrons (aceitador de elétrons). No dispositivo bicamada o semicondutor aceitador de elétrons está espacialmente separado do semicondutor doador de elétrons, formando duas camadas distintas. Nesse caso, os éxcitons fotogerados tanto no material doador, quanto no material aceitador, são transportados por difusão até a interface doador/aceitador (**Figura 3.15**) para serem dissociados. A diferença entre os níveis de energia na interface fornece a energia necessária para uma transferência de elétrons (buracos) eficiente.



**Figura 3.15** - Esquema de operação de uma célula solar em heterojunção. No éxciton é fotocriado no material doador de elétrons. O processo é similar se o éxciton for criado no material aceitador de elétrons. Após a criação do éxciton, ocorre a difusão até a interface seguido por uma transferência de carga para o aceitador de elétrons. Uma vez dissociado o éxciton, as cargas livres vão para seus respectivos eletrodos. O princípio de funcionamento do dispositivo é detalhado no: Princípio de Funcionamento da Célula Solar Orgânica com Estrutura de Heterojunção Doador Aceitador.

Esse alinhamento favorável dos níveis de energia deve-se à diferença entre os potenciais de eletroafinidade (ionização) dos materiais utilizados na heterojunção. Após a dissociação do éxciton, o buraco fotogerado é transportado através do material doador até o cátodo, enquanto que o elétron é transportado pelo material aceitador. A introdução da interface doador/aceitador resultou em um aumento significativo da eficiência de conversão de potência. Entretanto, o comprimento de difusão do éxciton (distância média percorrida pelo éxciton antes de possíveis recombinações - aproximadamente 10 nm[41]) limita a espessura da camada ativa, ocasionando uma limitação na fotocorrente e consequentemente na eficiência de conversão de potência.

Outro avanço na área dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos foi em 1995 [42,43] com a introdução de dispositivos baseados na heterojunção em volume (**Figura 3.16**). Na estrutura de heterojunção em volume, os materiais doadores e aceitadores de elétrons estão misturados e sem ordem definida. Essa mistura leva a um número grande de interfaces doador/aceitador em todo o volume da camada ativa. Desde que todo o volume da heterojunção contribua para a dissociação do éxciton, a camada ativa nessas condições pode ser mais espessa, o que possibilita maior absorção da luz. Com um número maior de interfaces no volume, o éxciton fotogerado pode alcançar facilmente uma região de dissociação. Entretanto, uma vez que existem um número grande de interfaces, a recombinação é considerável, tornando a coleta de cargas na heterojunção em volume mais desafiadora que na configuração bicamada.



**Figura 3.16** - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico orgânico na estrutura de heterojunção em volume.

Pelo ponto de vista tecnológico, a heterojunção em volume é mais atraente que a heterojunção em bicamada. Uma vez que os materiais doadores e aceitadores de elétrons estão diluídos na mesma solução, apenas um processo de deposição é necessário para formar o dispositivo, sendo compatível com métodos de produção em grande escala [6]. As células solares orgânicas mais eficientes (não levando em consideração estruturas do tipo tandem) são

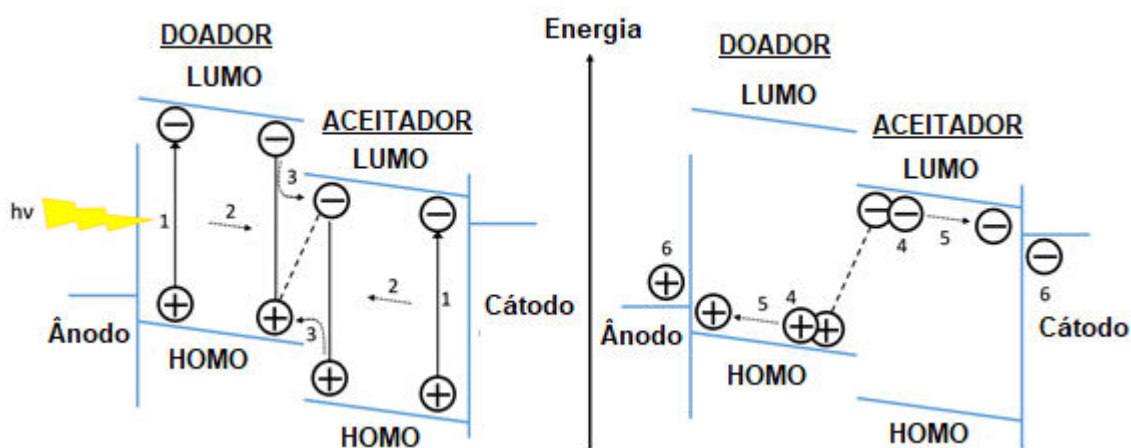
reportadas com a estrutura de heterojunção de volume. Contudo, a utilização da estrutura em bicamada é uma ferramenta para compreender os fenômenos físicos que envolvem os diferentes materiais que compõem os dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Nessa tese, são utilizados tanto células solares na estrutura de heterojunção em volume quanto na estrutura de heterojunção em bicamada. Na próxima seção, os processos de fotogeração de carga em estruturas de heterojunção, desde a absorção até a coleta das cargas pelos eletrodos, serão discutidos com maiores detalhes.

### 3.5 Princípio de Funcionamento da Célula Solar Orgânica na Estrutura de Heterojunção Doador/Aceitador

O princípio de funcionamento da célula solar orgânica na estrutura de heterojunção (em bicamada ou em volume) pode ser descrito pelos seguintes passos:

- 1 – Absorção do fóton e geração do éxciton;
- 2 – Difusão do éxciton até a interface doador/aceitador de elétrons;
- 3 – Transferência de carga e formação do éxciton de transferência de carga (CT);
- 4 – Dissociação do éxciton de transferência de carga;
- 5 – Transporte da carga livre até os respectivos eletrodos;
- 6 – Coleta da carga por meio dos eletrodos.

As etapas de fotogeração de carga elétrica estão esquematizadas na **Figura 3.17**.



**Figura 3.17** - Princípio de funcionamento (de 1 a 6) de uma célula solar na estrutura de heterojunção doador/aceitador.

### 3.5.1 Absorção de Fóton e Geração do Éxciton

O número máximo de fótons absorvidos pela camada ativa, dentro do intervalo de comprimento de onda da emissão solar, é determinado pela região de banda proibida dos semicondutores. Para absorver mais fótons, o espectro de absorção dos semicondutores orgânicos deve ser o mais amplo possível. Um semicondutor com baixo valor de energia de banda proibida absorve uma porção maior do espectro solar, entretanto os fótons com excesso de energia (energia acima do valor da banda proibida do semicondutor) são rapidamente dissipados pela liberação de fônons, limitando o aumento da eficiência do dispositivo. A energia de banda proibida que otimiza o desempenho fotovoltaico foi derivada por Shockley e Queisser [44] para semicondutores inorgânicos. Essa análise levou a valores entre 1,0 eV e 1,5 eV. Em semicondutores orgânicos é possível obter esses valores de energia de banda proibida pela inserção de grupos químicos durante o processo de síntese dos materiais.

Outro ponto que influencia na quantidade de éxcitons gerados é a otimização da incidência de fótons na camada ativa (ou seja, utilizar semicondutores orgânicos que absorvam maiores quantidades de fótons). Desse modo, todas as camadas que compõem a estrutura do dispositivo devem ser otimizadas para que tenha-se maior absorção na camada ativa. Além do mais, o coeficiente de absorção dos semicondutores orgânicos é geralmente alto ( $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) por isso, uma camada fina do filme ( $\sim 20 \text{ nm}$  para heterojunção em bicamada e  $\sim 100 \text{ nm}$  para a heterojunção em volume) é suficiente para gerar fotocorrente. Camadas ativas mais espessas são mais desejadas, pois possibilita a absorção de mais fótons. Entretanto, em cada estrutura, a espessura é ajustada de modo que não se tenha perdas por processos de recombinações.

### 3.5.2 Difusão do éxciton

Após sua geração, os éxcitons devem ser transportados até um centro de dissociação. Nesse caso, até a interface entre os materiais doadores e aceptadores de elétrons. A falta de carga líquida faz com que os éxcitons de Frenkel não sofram a ação de uma força quando um campo elétrico externo é aplicado. Sendo assim, o transporte de éxcitons é geralmente descrito por movimentos de difusão de uma molécula para outra molécula vizinha. Uma alta difusão ( $D$ ) e um tempo de vida ( $\tau$ ) levam à um comprimento de difusão do éxciton ( $L_D$ ) de:

$$L_D = \sqrt{D\tau} , \quad (17)$$

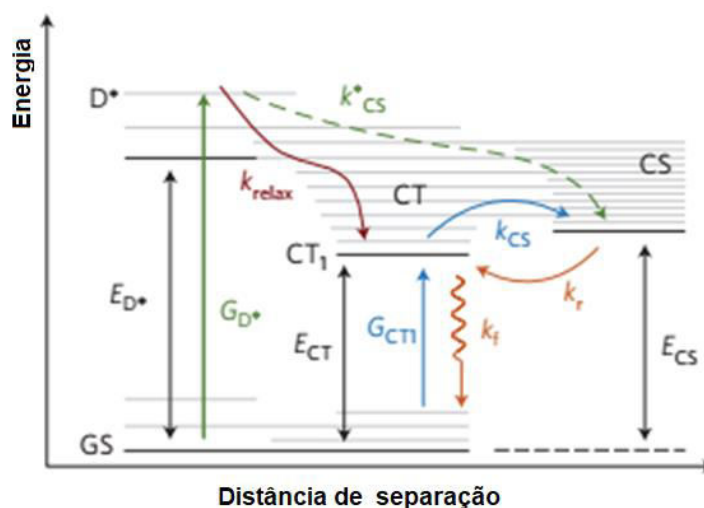
A eficiência no transporte do éxciton é principalmente determinada pelo valor de  $L_D$ . Valores comuns para  $L_D$  estão na faixa de 10 nm [45]. Por esse motivo, a otimização do dispositivo leva a limitação da espessura da camada ativa.

### 3.5.3 Estado de Transferência de Carga

Após a sua formação e migração até a interface, os éxcitons estão fortemente ligados e devem ser dissociados, a fim de contribuir para a geração de carga [46]. Quando os éxcitons chegam à interface entre o material doador e aceitador de elétrons, há transferência do elétron (buraco) para o aceitador (doador). Entretanto, o elétron e o buraco ainda sofrem atração Coulombiana pois, mesmo na interface, ainda estão fisicamente próximos. Esse estado formado na interface é conhecido como estados de transferência de carga (CT – do inglês “*Charge Transfer*”). Com o buraco residindo no material doador e o elétron no material aceitador, os éxcitons ainda podem estar ligados e, portanto, precisam ser dissociados. Assim, os estados CT formam estados intermediários à separação de carga. Foi reportado que a energia de ligação do éxciton na interface é entre 0,1 eV e 0,5 eV [47] e uma energia acima desse valor precisa ser aplicada para dissociá-los.

Para mostrar os diferentes mecanismos de formação dos estados CT, a **Figura 3.18** apresenta esquematicamente os possíveis passos para a geração de carga livre, considerando uma fotoexcitação de um semiconductor doador de elétrons. Na interface dos materiais doadores e aceitadores de elétrons, a transferência do elétron do doador no estado excitado ( $D^*$ ) para o aceitador A, resulta na formação dos chamados estados CT. O elétron no estado CT pode decair radiativamente (ou não radiativamente) para o estado fundamental (GS – do inglês “*Ground State*”) ou formar o estado de carga separada (CS – do inglês “*charge-separated*”).

Ao atingir o estado CS, a carga que venceu a ligação Coulombiana (éxciton que foi dissociado em carga livre) pode migrar livremente na camada ativa. Além da formação dos estados CT pela transferência eletrônica entre os materiais doadores e aceitadores, o CT também pode ser populado pela excitação direta de fótons com energia menor que a energia de banda proibida dos materiais. Portanto, os estados CT podem ser formados tanto pela transferência eletrônica na interface, quanto por absorção de fótons com valores iguais a  $E_{CT}$  (energia do estado CT, definida como a diferença entre o estado fundamental e o estado de transferência de carga de menor energia  $CT_1$ ). O processo de formação do CT por absorção de um fóton é visível a regiões de baixa energia, e pode ser detectado por medidas espectroscópicas de alta sensibilidade.



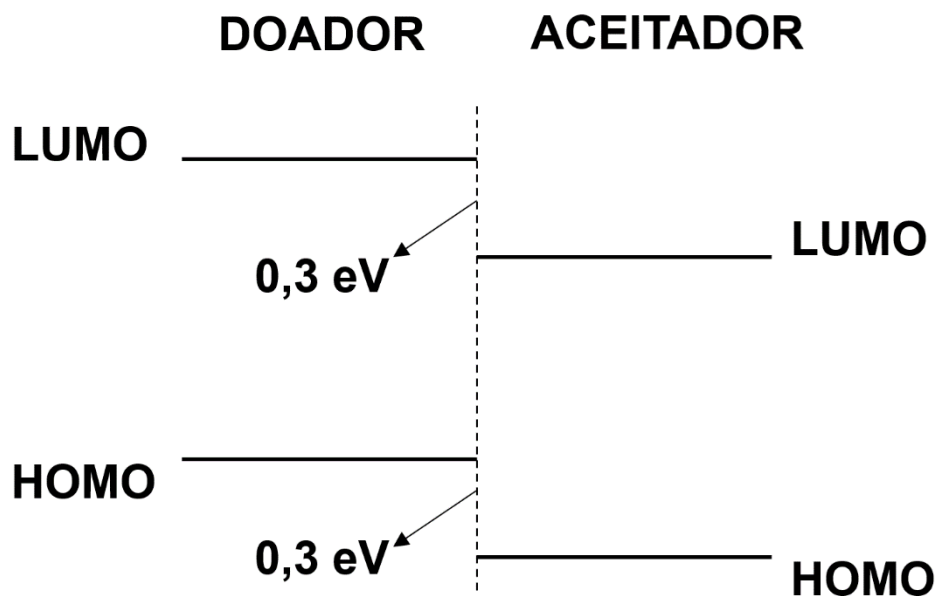
**Figura 3.18** - Energia dos estados relevantes em uma interface doadora e aceitadora de elétrons. Diagrama de estados com as possíveis transições eletrônicas. A absorção de um fóton com energia maior que a energia de banda proibida do material doador ( $E_{D^*}$ ), gera um elétron ( $G_{D^*}$ ) no estado excitado do doador ( $D^*$ ). Após a excitação, existem vários caminhos possíveis para a geração do estado CS: A formação direta ( $k^*_{CS}$ ); A relaxação vibracional até o estado de transferência de carga de menor energia ( $CT_1$ ), o qual pode em seguida decair radiativamente para o estado fundamental (GS) ou dissociar ( $k_{CS}$ ) formando o estado CS; e a excitação óptica do  $CT_1$  ( $G_{CT1}$ ) e assim possíveis recombinações ( $k_f$ ) ou dissociações ( $k_{CS}$ ) para CS. E por último, a transferência de elétrons do CS para  $CT_1$  ( $k_r$ ). Figura adaptada da referência [48]

Além da denominação CT, o par de elétrons e buracos ligados de maneira complexa é conhecido como exciplex [14]. Entre as técnicas utilizadas para medir os estados interfaciais, destacam-se a fotoluminescência (PL), a eletroluminescência (EL) e a altamente sensível espectroscopia de fotocorrente por transformada de Fourier (FTPS – do inglês “Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy”). Essas técnicas serão detalhadas na seção experimental da tese. Os éxcitons CT por formarem estados intermediários de dissociação de carga, interferem fortemente nos parâmetros fotovoltaicos.

### 3.5.4 Dissociação do Éxciton

Esse passo é um processo essencial para células solares orgânicas. Uma dissociação do éxciton eficiente ocorre quando a interface entre os materiais doador e aceitador favorece a formação de cargas livres. Isto pode ser adquirido pela combinação de materiais semicondutores com níveis de energia de HOMO e LUMO adequados para a separação. A regra geral é que a diferença entre os níveis de HOMO (para uma transferência de buracos) ou entre os níveis de LUMO (para uma transferência de elétrons) entre o doador e o aceitador seja de 0,3 eV [44], conforme ilustrado na **Figura 3.19**. Essa diferença é conhecida como “*driving force*”, e o valor de 0,3 eV foi estipulado como o valor correspondente à energia de

ligação dos éxcitons Frenkel. Com a diferença de energia de 0,3 eV entre os níveis de HOMO e LUMO desses materiais semicondutores, há uma perda na quantidade de energia elétrica que uma célula solar orgânica pode gerar. Por esse motivo, uma redução de 0,3 eV é observada nos valores de  $V_{OC}$  dos dispositivos[49]. Entretanto, alguns materiais têm uma separação de carga eficiente com diferenças desprezíveis dos seus níveis energéticos [50]. Nessa tese, resultados envolvendo essa classe de materiais serão apresentados.



**Figura 3.19** - Esquema ilustrativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais semicondutores orgânicos doadores e aceptadores de elétrons. A diferença de 0,3 eV entre os níveis de energia dos materiais foi inicialmente atribuída para obter a dissociação dos éxcitons. Entretanto, eficientes células solares orgânicas apresentam menores diferenças entre os níveis de energia. Nessa tese, estudos apresentando células solares com diferenças desprezíveis serão apresentados.

A dissociação do éxciton ainda não é completamente compreendida e gera questões controversas [51]. Conforme observado anteriormente, alguns éxcitons podem ser dissociados em carga livre na interface doador/aceitador. Entretanto, a maioria dos éxcitons permanecem coulombicamente ligados, e formam os éxcitons interfaciais ou éxcitons CT. Desse modo, como os éxcitons CT já passaram pela separação originada pela diferença dos níveis de energia dos semicondutores, de onde surge a força para dissociá-los? Embora a existência dos estados CT seja incontestável, o mecanismo de dissociação dos éxcitons nesses estados não é claro.

### 3.5.5 Transporte de Carga Livre Até os Eletrodos

Uma vez separadas, as cargas devem ser transportadas por meio dos portadores de carga, até os eletrodos. Os elétrons são transportados por meio dos níveis de energia LUMO

do material aceitador, enquanto que os buracos são transportados por meio dos níveis de energia HOMO do material doador.

A desordem localiza os níveis de energia e produz “variações” na sua posição energética. O modelo de desordem por gaussiana é comumente utilizado para explicar o transporte de carga em semicondutores orgânicos [14,16,52,53]. O modelo descreve o movimento de uma carga em um sistema com energia desordenada, no caso, o transporte de buracos em um semicondutor orgânico (que atua como doador em uma estrutura de heterojunção). Os defeitos químicos e físicos provocam a localização da conjugação. Esta conjugação localizada serve como sítio para o transporte de carga. Esta é a origem para a baixa condutividade de semicondutores orgânicos comparado aos inorgânicos. Neste caso, o transporte de elétrons ou buracos no material acontece por meio de saltos entre os estados localizados, distribuídos aleatoriamente dentro da banda proibida. Esses saltos acontecem mediante o tunelamento termicamente assistido (“*hopping*”), por meio de absorção ou emissão de fônons[54].

O único mecanismo de perda de carga durante essa etapa de funcionamento é por meio de recombinações entre os elétrons e os buracos[55]. Na estrutura de heterojunção em bicamada, a probabilidade de recombinação é baixa, pois o semicondutor que transporta elétrons (aceitador) está espacialmente separado do semicondutor que transporta buracos (doador). Em uma estrutura de heterojunção em volume, os elétrons têm maior probabilidade encontrar os buracos e recombinar. Essa recombinação é chamada de não geminada.

A eficiência no transporte dos portadores de carga é uma competição entre a taxa de geração, coleta dos portadores pelo eletrodo e a recombinação das cargas dentro do dispositivo. O transporte dos portadores de carga é limitado pelo comprimento de deriva do elétron ( $l$ ) que é um produto entre o tempo de vida dos portadores ( $\tau_{e(b)}$ ) e a sua velocidade ( $v$ )[56]. Para que as cargas fotogeradas sejam coletadas, o comprimento de deriva deve ser maior que a distância entre a região de excitação e os eletrodos. A velocidade de deriva é determinada pelo produto da mobilidade do portador de carga ( $\mu_{e(b)}$ ) e o campo elétrico dentro do dispositivo ( $E$ ) [57]. Dessa maneira, o comprimento de deriva do portador de carga pode ser escrito como:

$$l = \mu_{e(b)}\tau_{e(b)}E \quad . \quad (19)$$

Quando o dispositivo opera em potência máxima, o campo elétrico interno é reduzido, limitando o transporte dos portadores de carga [58]. Desse modo, o produto  $\mu_{e(b)}\tau_{e(b)}$  deve



ser grande o suficiente para facilitar o transporte. Por esse motivo, faz-se necessário saber como se comporta a mobilidade dos portadores de carga dentro do semicondutor orgânico. Diversas técnicas são empregadas para estudar a mobilidade em semicondutores orgânicos, entre elas a medida da corrente limitada por carga espacial (SCLC – do inglês “*Space-Charge Limited Current*”).

a. Corrente Limitada por Carga Espacial

A estimativa da mobilidade dos portadores de carga usando a corrente limitada por carga espacial (SCLC) é a técnica mais utilizada para semicondutores orgânicos. A técnica consiste em uma medida sem luz, com injeção de cargas por meio dos eletrodos. Após atravessar o filme do semicondutor orgânico, as cargas que foram injetadas pela aplicação de um campo elétrico externo são extraídas pelo segundo eletrodo. O método de SCLC requer o uso de eletrodos ôhmicos para um tipo de portador de carga, ou seja, um contato que não apresenta barreiras para a injeção de um tipo de portador de carga (buracos ou elétrons). Assim, por meio da escolha adequada dos eletrodos a mobilidade de elétrons (ou buracos) pode ser determinada.

Assumindo um dispositivo de apenas elétrons, o regime de SCLC ocorre quando a tensão aplicada pelos eletrodos é suficientemente grande de forma que a densidade de portadores injetados no filme não se anula com a carga positiva induzida no cátodo[59]. Nessa situação, há uma carga líquida de portadores de carga negativa próxima ao eletrodo injetor de elétrons, modificando o campo elétrico no local. Devido a não uniformidade presente dentro do filme semicondutor, o campo elétrico local é reduzido em relação ao campo elétrico aplicado devido ao efeito de blindagem das cargas acumuladas próximas ao cátodo. Isso limita o transporte do portador de carga (nesse exemplo o elétron) no local.

A teoria de SCLC para um filme entre dois eletrodos paralelos foi primeiramente estudada por Mott e Gurney [60], assim, é comumente mencionada como lei de Mott-Gurney. A mobilidade dos portadores de carga em regime SCLC pode ser estimada por meio da **Equação 20:**

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{(V - V_{BI})^2}{d^3} \quad (20)$$

com  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  sendo a permissividade elétrica relativa do filme e do vácuo, respectivamente,  $d$  a espessura do filme,  $V - V_{BI}$  a tensão aplicada corrigida pela tensão intrínseca do dispositivo

(tensão líquida aplicada). O regime SCLC pode ser determinado pela inspeção da inclinação da reta em uma medida da corrente em função da tensão ( $I - V$ ) em escala logarítmica do diodo de um único portador. Como  $J \propto V^2$ , o coeficiente angular igual a 2 indica o regime de SCLC, e a **Equação 20** pode ser utilizada para estimar a mobilidade dos portadores nesse filme. Nesse sistema, o semiconductor orgânico é assumido como ideal, ou seja, livre de armadilhas.

### 3.5.6 Coleta de carga

A única perda na eficiência da coleta de carga é por meio da presença de barreiras de energia próximas aos eletrodos. Por isso, a necessidade de contatos ôhmicos é fundamental para obter dispositivos eficientes[61].

## 3.6 Quantificando as Perdas na Tensão de Circuito Aberto ( $V_{OC}$ )

A eficiência quântica interna – eficiência de conversão dos fótons absorvidos em portadores de carga elétrica – de uma célula solar orgânica aproxima-se de 100%, e valores maiores de 85% de eficiência quântica externa podem ser tipicamente observados [62]. Contudo, a eficiência de conversão em potência, que é principalmente limitada pela baixa tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), resulta em valores máximos de 13%. A razão para a perda significativa de  $V_{OC}$  em semicondutores orgânicos, comparados a outras classes de dispositivos fotovoltaicos [63], ainda não é totalmente compreendida, tornando-se objeto de intenso estudo dentro de células solares orgânicas.

Como a energia é convertida de uma forma (radiativa) para outra (elétrica), perdas devem ser levadas em consideração seguindo as leis da termodinâmica. Para semicondutores inorgânicos, o limite Shockley-Queisser (SQ) foi derivado em 1961 usando o princípio do balanço detalhado para uma célula solar em equilíbrio térmico[44]. Considerando que os fótons interagem com a célula via geração e recombinação de cargas livres, o limite SQ pode ser usado para descrever a célula solar inorgânica. No caso de dispositivos baseados em semicondutores orgânicos em que, após a excitação por luz, criam-se cargas fortemente ligadas (éxcitons) tanto Frenkel quanto interfaces (CT), ligados com energia entre 0,1 a 1,2 eV [14].

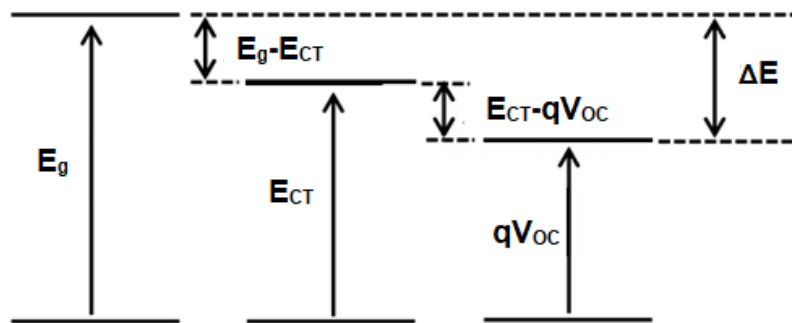
A diferença entre a energia de banda proibida da camada semicondutora ( $E_g$ ) e o valor de  $qV_{oc}$  ( $V_{oc}$  medido em condição de iluminação de um Sol) é definido como a perda de energia em célula solar:

$$\Delta E = E_g - qV_{oc} \quad (21)$$

Em células solares orgânicas com  $E_{g,D} < E_{g,A}$  (energia de banda proibida do doador e do aceitador, respectivamente)  $E_g$  equivale ao valor de  $E_{g,D}$  [63]. Tipicamente, a perda de energia em células solares orgânicas é por volta de 0,8-1,3 eV [64], muito maior que a redução em dispositivos baseados em Silício cristalino (0,4-0,5 eV). Esse é um dos fatores limitantes para o avanço na eficiência das células solares. Estudos apresentam que, além da perda por processos de recombinação de carga, a queda de energia acontece em dispositivos orgânicos devido a energia necessária para dividir os éxcitons que estão fortemente ligados em estados CT [65]. Assim, com a adição da energia dos estados de transferência de carga (CT), a equação pode ser reescrita como:

$$\Delta E = (E_g - E_{CT}) + (E_{CT} - qV_{oc}) \quad (22)$$

Por meio dessa equação é possível ter uma ideia dos diferentes processos de perda de energia envolvidos no funcionamento dos dispositivos orgânicos. A primeira parte do lado direito da **Equação 22** refere-se à redução devido a presença dos estados interfaciais, enquanto que a última parte está relacionada com a perda energética devido a processos de recombinação (radiativa e não-radiativa) dentro do dispositivo. Para exemplificar, a **Figura 3.20** representa esquematicamente os processos de perda de energia descritos anteriormente.



**Figura 3.20** - Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia em uma célula solar orgânica na estrutura de heterojunção envolvendo a energia dos estados interfaciais ( $E_{CT}$ ).

A redução de energia durante a transferência de carga foi, por muito tempo, discutida dentro da comunidade científica como a “força” necessária para dissociar as cargas ligadas (*driving force*). Essa “força” é um pré-requisito para construir um dispositivo que eficientemente separa os éxcitons. Entretanto, para otimizar a tensão obtida em células solares orgânicas, a “força” de separação deve ser minimizada. Por muito tempo, acreditou-se que a

“força” para dissociar os éxcitons deveria ser maior que 0,3 eV. Entretanto, estudos atuais mostram que esse valor foi superestimado e, diferenças energéticas de 0,04 eV podem dar origem a dispositivos fotovoltaicos eficientes[64].

### 3.6.1 Energia dos Estados de Transferência de Carga ( $E_{CT}$ )

Seguindo a generalização feita por Würfel [66], – lei de Planck para a radiação do corpo para luminescência – os dois processos de emissão (temperatura e concentração de elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente) e a absorção de luz são recíprocos. Para esse caso, todo corpo que absorve luz, a emitirá. Baseado na teoria de Marcus, o formato espectral da seção transversal de absorção do CT em uma energia  $E$  é expressa por:

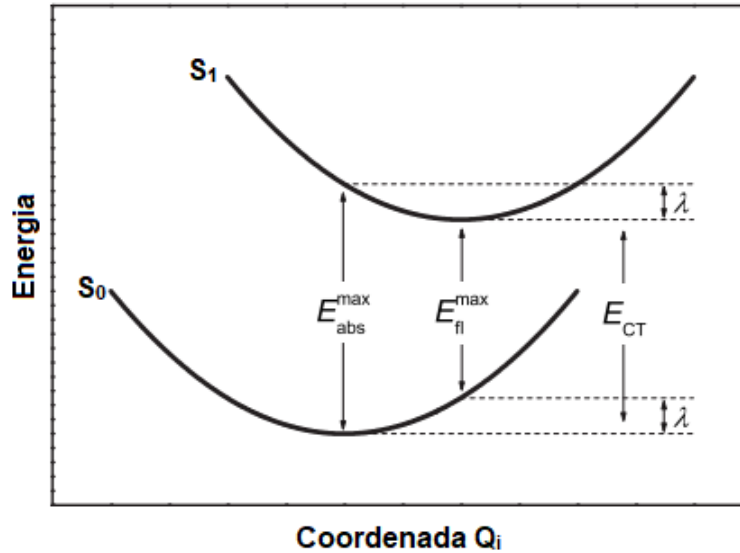
$$\sigma(E)E = \frac{f_{\sigma}}{\sqrt{4\pi kT}} \exp\left(\frac{-(E_{CT}+\lambda-E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (23)$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $f$  a força de interação entre o doador e o aceitador (proporcional ao quadrado ao elemento de matriz de acoplamento eletrônico) e  $\lambda$  a energia de reorganização conforme exemplificado na **Figura 3.21** [65].

A taxa de emissão  $I_f$  em uma energia do fóton  $E$ , por unidade de energia, equivale a:

$$\frac{I_f}{E} = \frac{f_{I_f}}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(\frac{-(E_{CT}-\lambda-E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (24)$$

O  $f_{I_f}$ , assim como  $f_{\sigma}$ , é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do acoplamento eletrônico. O lado esquerdo das **Equações 23 e 24** são chamadas como espectro de absorção reduzida e espectro de emissão, respectivamente [65].



**Figura 3.21** - Diagrama de energia do estado fundamental e excitado do complexo de transferência de carga. Figura adaptada da referência [65].

Por causa do baixo coeficiente de absorção, uma técnica altamente sensível é necessária para medir os espectros de absorção das bandas de CT. Vandewal e coautores [67], utilizaram a técnica de espectro de fotocorrente por transformada de Fourier (FTPS – *Fourier-Transform Photocurrent Spectrum*) para mensurar o  $E_{CT}$  por meio da  $EQE_{FV}$  (eficiência quântica externa fotovoltaica – o subscrito FV foi inserido para distinguir da eficiência quântica externa de eletroluminescência  $EQE_{EL}$ ). O procedimento experimental dessa técnica será discutido com maior detalhe na seção experimental da tese. Pelo uso de um refletor metálico, a absorção total  $\alpha$  nessa região espectral (baixa energia do espectro de  $EQE_{FV}$ ) pode ser aproximado em  $\alpha 2d$ , com  $d$  sendo a espessura da camada ativa. Assumindo que o coeficiente de absorção do CT é igual a  $\sigma N_{CT}$ , com  $N_{CT}$  sendo o número de CT por unidade de volume, a  $EQE_{FV}$  dos estados de transferência de carga é igual a absorção total multiplicada pela eficiência quântica interna de conversão de um fóton absorvido em um elétron  $\eta$

$$EQE_{FV}(E) = \eta \sigma(E) N_{CT} 2d \quad (25)$$

Usando a **Equação 23** para  $\sigma(E)$ , a  $EQE_{FV}$  para o CT é:

$$EQE = \frac{f}{E \sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(\frac{-(E_{CT} + \lambda - E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (26)$$

Na **Equação 26**,  $f$  equivale a  $\eta N_{CT} 2 df_{\sigma}$ . Portanto, por meio do ajuste das medidas de eletroluminescência e FTPS-EQE, pode-se encontrar o valor referente a energia dos estados de transferência de carga, bem como outros parâmetros físicos de interação, dentre eles  $f$  e  $\lambda$ . Na próxima seção, a relação entre a energia desses estados interfaciais e o valor do  $V_{OC}$  será discutido.

### 3.6.2 Relação entre $E_{CT}$ e $V_{OC}$

Nessa seção, será descrito a relação da energia dos estados interfaciais com a medida de tensão de circuito aberto de uma célula fotovoltaica orgânica. Esta etapa é de suma importância para observar a dependência da formação desses estados interfaciais com as perdas de energia no dispositivo.

Partindo da equação de diodo ideal para uma célula solar qualquer, sem iluminação, a corrente injetada no dispositivo ( $J_{inj}$ ) sobre um determinado potencial ( $V$ ) é descrita como:

$$J_{inj} = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (27)$$

com  $q$  sendo a carga elementar e  $J_0$  a corrente de saturação no escuro. Usando a equação de reciprocidade entre a eficiência quântica externa fotovoltaica ( $EQE_{FV}$ ) e a eficiência quântica externa de eletroluminescência ( $EQE_{EL}$ ), descrita por Rau [68],  $J_0$  pode ser relacionado com as propriedades eletropticas através da equação:

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \int EQE_{FV}(E) \phi_{BB}^T(E) dE \quad (28)$$

Na **Equação 28**,  $\phi_{BB}^T$  é o fluxo de fótons emitido por um corpo negro em temperatura  $T$ , integrado sobre todos os ângulos possíveis (descrito pela lei de Planck):

$$\phi_{BB}^T(E) dE = \frac{2\pi}{c^3 h^3} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1} dE \quad (29)$$

Com  $T$  equivalente a 300 K (ambiente),  $\phi_{BB}^T$  decresce com o aumento de energia, assim, apenas os valores baixos de  $EQE_{FV}$  (que correspondem a absorção do CT) contribuem para a equação de  $J_0$  (**Equação 28**). Considerando  $E \gg kT$ , o espectro de corpo negro pode ser aproximado para:

$$\phi_{BB}^T = \frac{2\pi}{c^2 h^3} E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad . \quad (30)$$

Utilizando a expressão para  $E_{QE_{FV}}$  (**Equação 26**) na expressão de  $J_0$  (**Equação 28**), obtém-se a equação:

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \int \frac{E}{\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \times \exp\left(\frac{-(E_{CT}-\lambda-E)^2}{4\lambda kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (31)$$

Rearranjando os termos da exponencial:

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \int \frac{E}{\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \times \exp\left(-\frac{(E_{CT}-E+\lambda)^2+4\lambda E}{4\lambda kT}\right) dE \quad (32)$$

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \int \frac{E}{\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \times \exp\left(-\frac{(E_{CT}-E)^2+2\lambda(E_{CT}-E)+\lambda^2+4\lambda E}{4\lambda kT}\right) dE \quad (33)$$

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \int \frac{E}{\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \times \exp\left(\frac{-(E_{CT}-E)^2-2\lambda(E_{CT}-E)+\lambda^2+4\lambda E_{CT}}{4\lambda kT}\right) dE \quad (34)$$

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \exp\left(-\frac{E_{CT}}{kT}\right) \int \frac{E}{\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \times \exp\left(\frac{-(E_{CT}-E-\lambda)^2}{4\lambda kT}\right) dE \quad (35)$$

A expressão que está dentro da integral equivale a uma distribuição gaussiana com pico em  $E_{CT} - \lambda$ . Resolvendo a integral, obtém-se:

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \frac{2\pi}{c^2 h^3} f \exp\left(-\frac{E_{CT}}{kT}\right) (E_{CT} - \lambda) \quad (36)$$

O interessante da expressão 36 é que  $J_0$  cai exponencialmente com a energia do  $E_{CT}$ .

Sobre iluminação, a corrente fotogerada ( $J_L$ ) soma-se à corrente injetada  $J_{inj}$  (**Equação 27**)

$$J(V) = J_{inj} - J_L = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - J_L. \quad (37)$$

Para o caso da tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), a corrente total  $J(V)$  no dispositivo é igual a zero. Assim, a **Equação 35** fica:

$$J_L = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right) - 1 \right] \quad . \quad (38)$$

Isolando o  $V_{oc}$  da **Equação 38**,

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad . \quad (39)$$

Para um caso ideal,  $J_{sc} = J_L$ . Substituindo a expressão para  $J_0$  (**Equação 36**) na **Equação 39**, a expressão analítica para o  $V_{oc}$  como uma função da  $EQE_{EL}$  e dos parâmetros  $E_{CT}$ ,  $\lambda$  e  $f$ , avaliado em condição de curto circuito, é:

$$V_{oc} = \frac{E_{CT}}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}h^3c^2}{fq2\pi(E_{CT}-\lambda)}\right) + \frac{kT}{q} \ln(EQE_{EL}) \quad (40)$$

Na **Equação 40**, as perdas por recombinações radiativas e não-radiativas estão apresentadas separadamente. Pode-se observar a dependência linear com a temperatura e logarítmica com intensidade de iluminação da luz (representado pelos valores de  $J_{sc}$ ), o que é consistente com outros resultados [67]. Entretanto, essa aproximação permite a relação das interfaces doador/aceitador com o  $V_{oc}$ .

### 3.6.3 Perdas por Recombinações Radiativas e não Radiativas

A **Equação 40** demonstra a dependência do  $V_{oc}$  com as recombinações tanto radiativas quanto não-radiativas. A redução de energia existe porque o valor de  $E_{CT}$  é menor que  $E_g$ . Desse modo, pode-se estimar as recombinações que irão, juntamente com o  $E_{CT}$ , reduzir o valor do  $V_{oc}$ .

Considerando apenas recombinações radiativas, para o caso de uma célula solar orgânica ideal ( $EQE_{EL} = 1$  na Equação 40), o valor do  $V_{oc}$  ainda seria menor que  $E_{CT}$  devido a recombinações radiativas representadas pela **Equação 41**.

$$q\Delta V_{rad} = kT \ln\left(\frac{J_{sc}h^3c^2}{fq2\pi(E_{CT}-\lambda)}\right) \quad (41)$$

A perda por recombinação radiativa é inversamente proporcional a  $f$  e  $\lambda$ , sendo minimizada se o acoplamento eletrônico entre o doador e aceitador for reduzido e se a energia



de reorganização for zero. Entretanto, para células solares poliméricas do tipo de heterojunção em volume, a maior perda se dá por processo não-radiativos (**Equação 42**).

$$q\Delta V_{nonrad} = kT \ln(EQE_{EL}) \quad (42)$$

A  $EQE_{EL}$  de materiais utilizados para compor a camada ativa de células solares é tipicamente entre  $10^{-6}$  e  $10^{-9}$ , o que reduz o  $V_{OC}$  em aproximadamente 0,3 eV a 0,5 eV [69]. Essas reduções não-radiativas, além de estarem relacionadas com as propriedades intrínsecas dos materiais, também podem ser obtidas por armadilhas de cargas na interface eletrodo/camada ativa. Portanto, para eliminar caminhos de recombinação não-radiativa dentro dos dispositivos, a arquitetura, bem como, os materiais utilizados para compor as demais camadas da célula solar precisam ser cuidadosamente avaliados.

### 3.7 Materiais Utilizados como Semicondutores Orgânicos

A estrutura eletrônica, solubilidade, cristalinidade, tendência de agregação e miscibilidade com outros materiais são características dos semicondutores orgânicos que podem influenciar diretamente na performance do dispositivo fotovoltaico. Conforme discutido anteriormente, são necessários pelo menos dois semicondutores para que se tenha uma separação de carga eficiente. Cada combinação de material gera propriedades ópticas, morfológicas e elétricas diferentes. Por isso, nas próximas seções, serão apresentados os sistemas conjugados que são frequentemente aplicados para compor a camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Dentro dessa gama de materiais estão os semicondutores que foram estudados nessa tese.

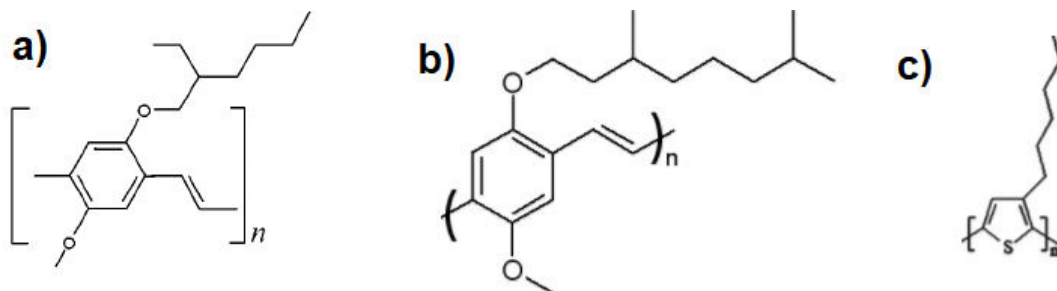
#### 3.7.1 Materiais Doadores de Elétrons

Os semicondutores orgânicos doadores de elétrons podem ser divididos em duas classes: os polímeros conjugados e as pequenas moléculas conjugadas.

##### a. Polímeros Conjugados

Uma das classes de semicondutores orgânicos que são aplicados como doadores de elétrons é a dos polímeros conjugados. Os polímeros consistem em uma cadeia composta pela repetição de  $n$  unidades (meros). Em estudos envolvendo células solares orgânicas, os polímeros pioneiros foram os derivados de polifenilenvinileno (PPV), tais como o *poli(2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno)* (MEH-PPV) e o *poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno)* (MDMO-PPV), cuja estruturas químicas estão ilustradas na **Figura 3.22**. Por causa da sua alta energia de região proibida, os polímeros derivados de PPV tiveram interesse limitado. A maior eficiência de conversão em potência com esse grupo de polímeros foi de 2,5%[70]. Após o grande estudo em PPVs, as células solares passaram a ser confeccionadas utilizando poli-alkil-tiofenos, destacando-se os filmes compostos por *poli(3-hexiltiofeno)* (P3HT)[71], com estrutura química ilustrada na **Figura 3.22c**. Em 2002, o primeiro resultado motivador utilizando a heterojunção em volume do P3HT com um derivado de fulereno, PCBM, foi publicado[72]. Nesse estudo a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) observada foi de  $8,7 \text{ mA cm}^{-2}$  com valores de eficiência quântica externa (EQE) de 76%. Após esse resultado, houve um rápido desenvolvimento nas células solares de

P3HT:PCBM, com estudos relacionados a confecção e otimização da camada ativa, por meio de tratamentos térmicos e escolha apropriada do solvente. Eficiências de conversão de potência de 5% foram reportadas com P3HT:PCBM[73]. Com a melhor compreensão sobre o funcionamento da célula solar orgânica, descobriu-se que o P3HT não apresenta características ideais para um polímero doador de elétrons devido a seu espectro de absorção ser estreito em comparação com o espectro de radiação.

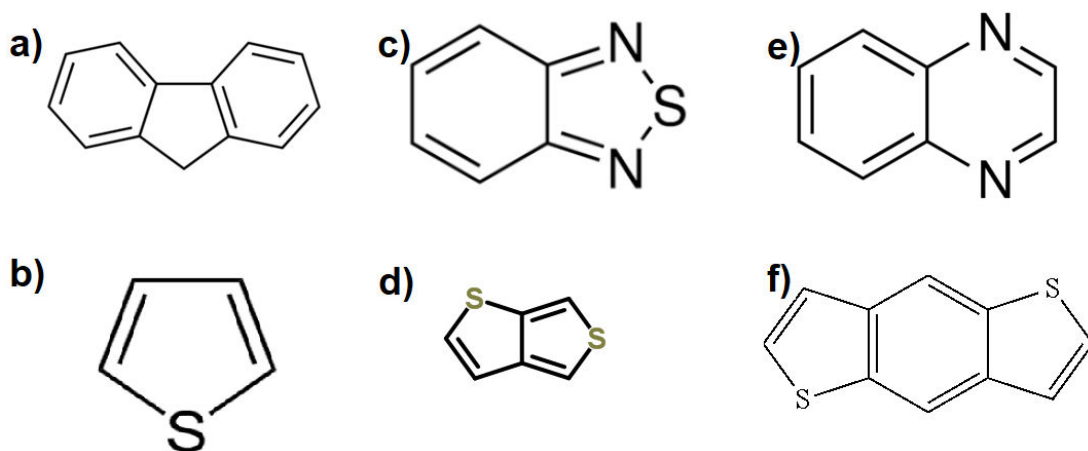


**Figura 3.22** – Exemplos de homopolímeros: (a)MEH-PPV; (b)MDMO-PPV; (c) P3HT

Polímeros doadores de elétrons devem possuir um espectro de absorção amplo para ajustar com o espectro de radiação solar; níveis de energia que ajustem-se ao aceitador de elétrons e assim reduzam a perda de energia; e miscibilidade com outros materiais [46]. O avanço na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos usando polímeros como doadores veio com a síntese de polímeros cuja cadeia principal apresenta alternância entre grupos químicos com diferentes afinidades eletrônicas [74–80]. Um dos grupos químicos, chamado de doador (D) fraco, possui baixo potencial de ionização, enquanto que o outro grupo químico, chamado de aceitador (A) forte, possui uma elevada afinidade eletrônica. A combinação entre as unidades doador e aceitador formam os copolímeros D-A. Nos copolímeros D-A há uma transferência de carga interna entre as unidades doadora e aceitadora, o que possibilita a redução do valor efetivo da energia de banda proibida. Desse modo, amplia-se o espectro de absorção dos semicondutores e, conseqüentemente, mais fótons são absorvidos. Além do mais, a seleção das unidades doadora e aceitadora possibilita o ajuste dos níveis de energia, juntamente com o controle da formação de agregados [81]. Isso resulta em um aumento tanto da mobilidade de buracos, quanto na eficiência de conversão de potência.

Dentro da classe de copolímeros, diversos grupos químicos são investigados, dentre eles fluorenos, tiofenos, benzothiadiazole, tieno(3,4-b)tiofeno, quinoxaline, benzodithiofeno (**Figura 3.23**). As diferentes combinações possíveis dos grupos químicos geram materiais com características específicas. Atualmente, o uso de copolímeros D-A se popularizou,

resultando nas maiores eficiências reportadas [46]. Dentre uma enorme variedade de copolímeros D-A, a seguir, será descrito sobre os copolímeros que são estudados nessa tese.



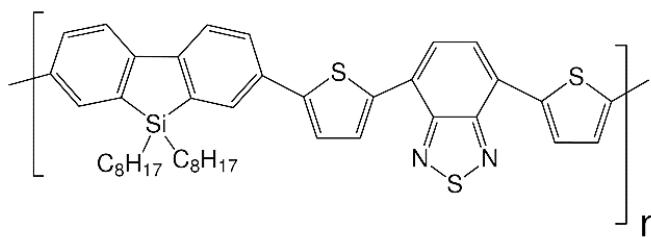
**Figura 3.23** – Exemplos de grupos químicos utilizados para compor os copolímeros conjugados. (a)fluoreno; (b)tiofeno; (c) benzothiadiazole; (d)tieno(3,4-b)tiofeno; (e)quinoxaline; (f)benzodithiofeno.



### PSiF-DBT

Visando o aumento da planaridade da cadeia e, conseqüentemente, a melhora nas propriedades de transporte, polímeros baseados em unidades de silafluoreno [82] – átomos de Silício (Si) inseridos entre os anéis aromáticos das unidades de fluoreno – estão sendo aplicados em dispositivos eletrônicos orgânicos [83–86]. A presença do Si mantém as propriedades fotofísicas do fluoreno, aumenta sua termoestabilidade, cristalinidade e transporte de carga [83,84]. Analisando o desempenho fotovoltaico, polímeros que possuem o átomo de Si aparentam maior eficiência de conversão de potência quando comparado aos seus correspondentes sem Si [86].

O *Poly[2,7-(9,9-dioctyl-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]* (PSiF-DBT), cuja estrutura química está representada na **Figura 3.24**, é um copolímero e apresenta unidades de silafluoreno. Como unidade doadora de elétrons estão dois anéis de tiofeno e, entre eles, a unidade benzotiadiazole, aceitadora de elétrons, formando um copolímero do tipo D-A-D.



**Figura 3.24** - Estrutura química do copolímero PSiF-DBT.

Medidas fotovoltaicas de dispositivos formados a partir da estrutura de heterojunção em volume com o fulereno, PCBM, mostram o PSiF-DBT como um material doador de elétrons promissor, apresentando eficiência de conversão de potência de 5,4%[84]. Além do mais, o tratamento térmico realizado no filme composto da heterojunção entre o PSiF-DBT e o derivado de fulereno, PC<sub>71</sub>BM, favorece a estruturação da ancoragem do fulereno nos átomos de Si [87], contribuindo para o aumento da eficiência nesses dispositivos.

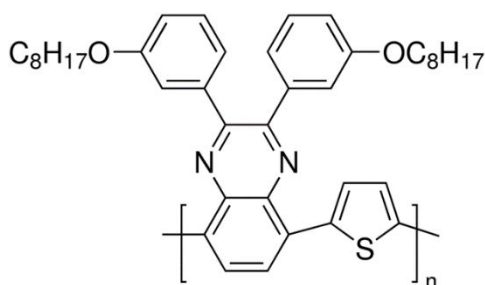
Os filmes de PSiF-DBT, quando submetidos ao tratamento térmico, apresentam maiores rugosidades em comparação aos filmes não tratados. Quando o PSiF-DBT é aplicado em dispositivos de heterojunção em bicamada, a mudança na rugosidade induz um aumento da interface com o fulereno C<sub>60</sub>. O aumento da interface entre os materiais doadores e aceitadores de elétrons contribui para a melhor dissociação do éxciton, resultando no aumento da eficiência de 2% para 4% [88]. Além da alteração interfacial por meio de tratamentos térmicos, a utilização do tratamento por aditivo (solvente em pequena quantidade comparado ao solvente principal) foi proposta como método para aumentar a eficiência dos dispositivos de heterojunção em bicamada PSiF-DBT/C<sub>60</sub>, resultando na eficiência de conversão de potência 4,8%[89]. Para analisar a estabilidade térmica do material Wang e colaboradores (2008b)[83] observaram que, a partir de 430 °C, sob atmosfera de nitrogênio, o copolímero começa apresentar uma perda de massa de 5%. Esse resultado indica uma boa estabilidade térmica para o material em comparação a outros polímeros. Sendo assim, investigar suas propriedades tanto físicas quanto químicas, e o processo de interação com outros materiais, é de suma importância para compreender os fenômenos decorrentes, e desta maneira, melhorar o desempenho quando aplicado em células solares.



## TQ1

O copolímero *poli(2,3-bis-(3-octiloxifenil)quinoxaline-5,8-diil-alt-tiofeno-2,5-diil)* (TQ1) foi apresentado em 2010 como um copolímero D-A que pode ser facilmente sintetizado

(comparado a outros copolímeros D-A). O TQ1 tem como estrutura química unidades de tiofeno e quinoxaline (**Figura 3.25**). O TQ1 apresenta um espectro de absorção amplo com uma energia de banda proibida de 1,7 eV [53,90,91]. Além do mais, as posições de HOMO e LUMO do TQ1 ajustam-se aos níveis de energia dos materiais aceitadores de elétrons derivados de fulereno. O  $V_{OC}$  de 0,9 V foi reportado com a heterojunção em volume do TQ1 e PCBM, resultando na eficiência de conversão de potência de 6% [90].

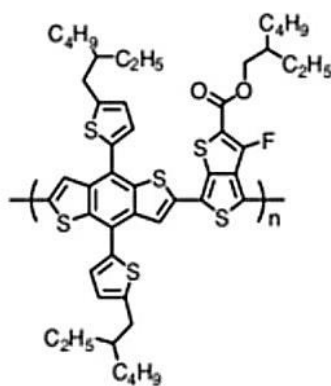


**Figura 3.25** - Estrutura química do copolímero TQ1



### PTB7-Th

O *poli(4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofeno-2-il)benzo(1,2-b;4,5-b')ditiofeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilhexil)-3-fluorotieno(3,4-b)tiofeno-)-2-carboxilate-2-6-diil)* (PTB7-Th ou PCE10), da classe dos polímeros PBDTTT, tem a estrutura química composta por unidades de BDT (benzoditiofenos) e TT (tieno(3,4-b)-tiofenos), conforme apresentado na **Figura 3.26**. As unidades BDT exibem uma estrutura conjugada ampla e plana, com propriedades de empacotamento, o que facilita o aumento de mobilidade dos portadores de carga. Grupos laterais adicionados na região central da estrutura (benzeno) ajudam a manter a planaridade da estrutura e aumentam a solubilidade desses polímeros[92]. As unidades TT são amplamente utilizadas para estabilizar as características quinoídes da cadeia principal, levando o gap para regiões de menor energia[81]. Átomos de flúor, introduzidos na estrutura TT, auxiliam a redução dos níveis energéticos, facilitando a combinação de materiais para confecção de dispositivos altamente eficientes[81].



PTB7-Th

Figura 3.26 - Estrutura química do copolímero PTB7-Th

Uma característica peculiar do PTB7-Th, dentre a classe dos polímeros PBDTTT, é a presença de duas dimensões de conjugação na unidade BDT através da inserção de unidades de tiofeno (2D-BDT). Isso possibilita o aumento da mobilidade dos buracos e, por consequência, a eficiência dos dispositivos[93]. O PTB7-Th tem grande facilidade para a formação de agregados e, o estudo feito por meio de processos ópticos, mostrou que quebra desses agregados pode ser feita por meio do aquecimento da solução[94]. Em 2013, o primeiro estudo sobre o PTB7-Th reportou eficiência de 9% usando o ortodichlorobenzene como solvente[93]. Alterando o solvente, para a combinação binária de ortodichlorobenzene (o-DCB) e 1,8-diiodooctano (DIO), células solares orgânicas utilizando o polímero PTB7-Th com o derivado de fulereno, PC<sub>71</sub>BM apresentaram eficiência de conversão de potência de 10,8%[95]. Além do mais, utilizando técnicas de deposição compatíveis com larga escala – por exemplo *doctor blade* – a eficiência de conversão de potência da estrutura de PTB7-Th: PC<sub>71</sub>BM é 8,5%.

#### b. Pequenas Moléculas Conjugadas

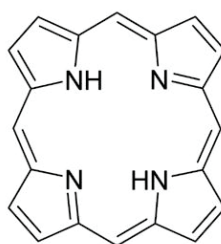
Além de polímeros conjugados, moléculas conjugadas também são amplamente investigadas como material doador de elétrons em células solares orgânicas. Diferentemente dos polímeros, as moléculas possuem estrutura molecular bem definida e menores variações entre os lotes de síntese. Entretanto, o desafio de usar pequenas moléculas em dispositivos fotovoltaicos é devido principalmente a sua tendência em cristalizar e formar grandes agregados. Uma classe de moléculas que atrai considerável atenção para aplicações eletrônicas são as porfirinas.

## Porfirinas

O envolvimento de porfirinas em vários processos biológicos, dentre eles a absorção de luz e transferência de elétron fotoinduzido nas plantas durante o processo de fotossíntese, sugere que as porfirinas possam ser aplicadas em dispositivos fotovoltaicos. Sua aplicação pode ser desde fotossintetizantes, em células solares sintetizadas por corantes, até doadoras de elétrons em células solares orgânicas[96]. Além do mais, as porfirinas atraem grande atenção devido à boa estabilidade fotoquímica e térmica[97].

Podendo ser sintetizadas em laboratório, as porfirinas destacam-se por sua cor púrpura, e sua estrutura química contendo como base quatro anéis pirrólicos, conforme ilustrado na **Figura 3.27**. Sua estrutura base torna a molécula, e todos os derivados, com característica de absorver próximo do comprimento de onda 410 nm. Quando um íon metálico é inserido no centro do anel da molécula, tornando-a metaloporfirina, há transferência de carga entre o nitrogênio e o metal, podendo deslocar a banda de absorção para comprimento de onda maiores, e alterar as bandas de menores intensidades [98].

As metaloporfirinas apresentam transições com maior probabilidade entre os estados singletos  $S_2 \rightarrow S_0$ , denominado banda B (Soret). Contudo, as denominadas bandas Q têm transições menos intensas entre os estados singletos  $S_1 \rightarrow S_0$ .



**Figura 3.27** - Anel tetrapirrólico comum às Porfirinas

Várias pesquisas apontam as moléculas derivadas de porfirina como doadora de elétrons em células solares com estrutura de heterojunção de volume [99], atingindo a eficiência de 7,70% com o fulereno, PC<sub>71</sub>BM. Além da alta eficiência para dispositivos orgânicos de heterojunção, a utilização das moléculas derivadas de porfirina demonstra alta estabilidade da performance do dispositivo com após 3 dias de sua confecção, permanecendo com 83% do valor após 30 dias de armazenamento em atmosfera ambiente [100].

As metaloporfirinas, tendo zinco como átomo central, ajudam a melhorar a miscibilidade entre o polímero doador de elétrons (P3HT) e o aceitador de elétrons. Além do mais, nesse mesmo estudo, a presença da porfirina impediu a cristalização do fulereno, o que



é favorável para a performance do dispositivo [101]. A porfirina *5,10,15,20-tetrakis(5-bromothien-2-yl)complexo zinc(II)*, (Zn5BrTTP) apresentada na **Figura 3.28**, contém no centro do anel pirrólico um átomo de zinco e, nas posições meso unidades de tiofenos bromados, que facilitam a solubilidade em solventes orgânicos. A inserção dos anéis de tiofeno com bromo é nova na literatura, e foi sintetizada por Fredrik e colaboradores [102]. Apresentando estrutura planar ao substrato, a Zn(5BrTTP) tem a maior delocalização das funções de onda do orbital mais alto ocupado sobre o anel, e uma dependência angular do HOMO nas unidades de tiofeno, cujo alinhamento favorece a rápida transferência de carga [103]. A Zn(5BrTTP) foi estudada em heterojunção em bicamada com o fulereno, C<sub>60</sub>. Nenhuma mudança na performance do dispositivo foi observada quando o filme da porfirina é submetido a tratamento térmico. Entretanto, comparado à sua correspondente não metálica (H<sub>2</sub>(5BrTTP)), a Zn(5BrTTP) apresenta melhor eficiência de conversão de potência[104].



**Figura 3.28** - Estrutura química da porfirina Zn5BrTTP

### 3.7.2 Materiais Aceitadores de Elétrons

Os materiais aceitadores de elétrons podem ser classificados como: derivados de fulereno e não fulerenos.

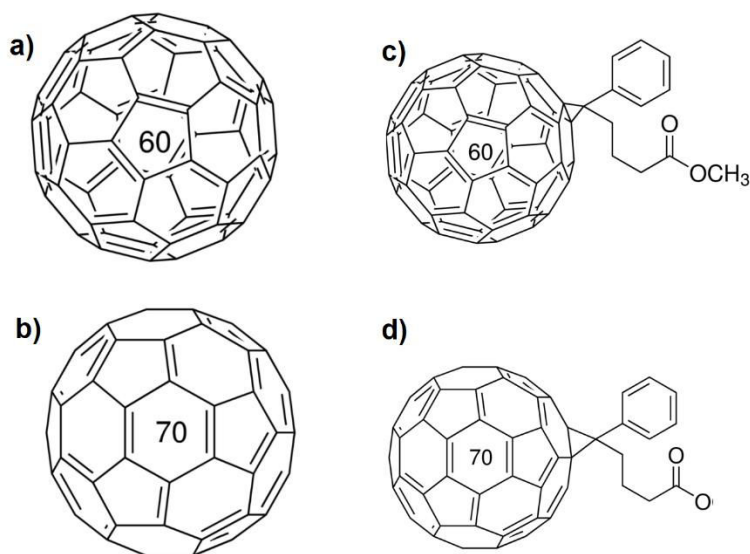
#### a. Derivados de Fulereno

Os fulerenos são formas alotrópicas do carbono e possuem formato esférico. Apresentando características de semicondutor, são bastante utilizados como material aceitador de elétrons em células solares orgânicas, tanto em estrutura de bicamada como de heterojunção em volume[91,105–111]. A transferência ultrarrápida fotoinduzida do elétron (~40 fs) de um polímero  $\pi$  conjugado para o fulereno, foi primeiramente observada em 1992

[112]. Essa transferência supera os tempos de recombinações, sendo eficientemente empregada para dissociar os éxcitons quando formando heterojunções com os polímeros. Por isso, desde a descoberta (1992) até os dias atuais, os derivados de fulereno são amplamente investigados alcançando eficiência de conversão de potência máxima de 11,3%[46]. O aumento da eficiência é acompanhado pelo avanço na síntese de novos materiais doadores de elétrons, aprimoramento da morfologia da camada ativa e a melhor compreensão dos processos físicos por trás do funcionamento do dispositivo[46].

O fulereno mais comum é composto por 60 átomos de carbono, chamado  $C_{60}$ . Entretanto, o fulereno  $C_{70}$ , com dez átomos de carbono a mais, também passou a ser bastante utilizado em dispositivos fotovoltaicos. As estruturas químicas dos fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$  estão representadas na **Figura 3.29**. As duas moléculas de fulereno possuem simetrias distintas, resultando em propriedades ópticas diferentes. O  $C_{70}$  possui maior intensidade de absorção na região do visível, podendo contribuir mais para a fotocorrente que o  $C_{60}$ . Essa diferença no espectro de absorção acontece porque a menor simetria da molécula de  $C_{70}$  permite transições eletrônicas que são proibidas na molécula de  $C_{60}$ [113].

Devido à baixa solubilidade, o  $C_{60}$  e o  $C_{70}$  são geralmente depositados através de evaporação térmica. A fim de formar filmes finos por meio de soluções, os fulerenos requerem alterações na estrutura química. As alterações são feitas com a inclusão de cadeias laterais à estrutura principal, tornando-os solúveis em solventes orgânicos. Sendo assim, com a síntese do PCBM ([6,6]fenil  $C_{61}$  butírico ácido metil-éster) e do PC<sub>71</sub>BM ([6,6]fenil  $C_{61}$  butírico ácido metil-éster) houve a possibilidade da deposição de fulerenos por meio de soluções, abrindo o caminho para o desenvolvimento das estruturas de heterojunção em volume. Modificações dos fulerenos por métodos alternativos de cadeia lateral, incluindo cadeias com átomos de flúor, também foram reportados[46].



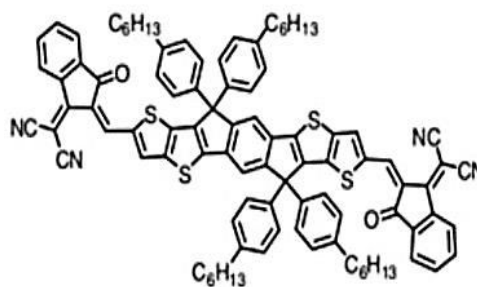
**Figura 3.29** - Estrutura química dos fulerenos:(a) $C_{60}$ ; (b) $C_{70}$ ; (c)PCBM e (d)PC<sub>70</sub>BM



### c. Não Fulerenos

A classe de não fulerenos envolve diversos grupos: polímeros conjugados, pequenas moléculas e outros materiais com base no Carbono (grafeno, nanotubos). Entretanto, dentro da comunidade de fotovoltaicos orgânicos, os aceitadores de elétrons chamados não fulereno são geralmente atribuídos às pequenas moléculas e são os que estão mais em voga hoje[114]. Devido ao baixo coeficiente de absorção na região do visível, aos limites dos níveis de energia e a tendência de formação de grandes domínios de agregados, os fulerenos e seus derivados impedem o avanço da eficiência de conversão de potência dos dispositivos fotovoltaicos. Além disso, seu alto custo e grau de pureza fazem com que os fulerenos não se adequem às condições necessárias para produção em larga escala. Por isso, células fotovoltaicas orgânicas baseadas em pequenas moléculas não fulereno são mais atrativas para aplicação e comercialização dos dispositivos.

Com o avanço da classe de materiais aceitadores baseados em pequenas moléculas, o ITIC foi o pioneiro e é um dos mais promissores. Sua estrutura química, apresentada na **Figura 3.30**, é composta por um núcleo fundido por sete anéis (indacenoditieno[3,2-b]tiofeno) (IT), com grupos INCN (2-[3-oxo-2,3-diidroinden-1-ylidene]malononitrile) nos terminos da estrutura e quatro grupos laterais (4-hexilfenil). Cada grupo INCN tem um grupo carbonil e dois grupos ciano que são os responsáveis pela redução nos níveis de LUMO, e podem induzir uma transferência de carga intramolecular, estendendo o espectro de absorção. Além disso, a rigidez dos grupos laterais aumenta a planaridade da molécula, resultando em boas propriedades de transporte. O primeiro estudo com materiais aceitadores de elétrons não fulerenos que obteve-se performance fotovoltaica eficiente foi publicado em 2015 [115]. Nesse estudo a combinação entre o polímero PTB7-th e o não fulereno ITIC resultou em uma eficiência de conversão de potência de 6,8%. A partir de então, a eficiência de conversão de potência aumentou drasticamente. Na combinação com o material doador (PBDB-T), foi reportado para o ITIC a eficiência de 11,22%[116]. A inclusão de átomos de flúor na estrutura do ITIC, para formar o não fulereno IT-4F, juntamente com o PBDB-T-SF, reportam a maior eficiência de conversão de potência para uma célula solar orgânica (13%)[10].



ITIC

Figura 3.30 - Estrutura química da molécula ITIC

### 3.8 Estratégias para aumentar a eficiência de Conversão de Potência

#### 3.8.1 Células Solares Baseadas em Não Fulerenos

Durante duas décadas, a célula solar orgânica tem sido dominada pela heterojunção envolvendo fulereno e seus derivados e polímeros conjugados. Entretanto, recentemente, a situação mudou. Dispositivos baseados em aceptadores de elétrons que são não fulerenos desenvolveram-se rapidamente. A eficiência de conversão de potência das células solares, com esse tipo de não fulerenos, alcançou 13% [10], resultado maior que a melhor eficiência reportada com fulerenos (11,3% [117]). Aceptadores não fulerenos mostram a possibilidade de ajuste do seu espectro de absorção e dos níveis de energia. Além do mais, a combinação entre baixas perdas de energia com alta geração de corrente, indica que o dispositivo fotovoltaico pode operar por meio de fenômenos que ainda não foram estudados. Comparado com células solares baseadas em fulereno, a característica mais marcante dos dispositivos baseados em não fulereno é a geração de carga eficiente apesar da pequena (ou até mesmo desprezíveis) diferença entre os níveis de energia LUMO do doador e do aceptador [64]. O estudo envolvendo essa classe de semicondutores é extraordinário, pois quebra o paradigma da diferença energética dos níveis de energia entre os materiais doadores e aceptadores. O surgimento dos não fulerenos fornece uma variedade de estudos para serem explorados, o que não é possível quando se trata de células solares baseadas em fulerenos.

#### 3.8.2 Células Solares Orgânicas Ternárias

Melhorias em qualquer processo de funcionamento da célula solar orgânica, desde a absorção da luz até a coleta de cargas pelos eletrodos, pode proporcionar o progresso da

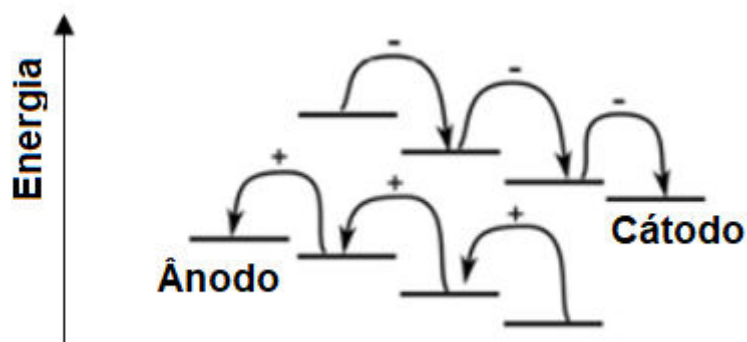
eficiência de conversão de potência. De tal modo, uma das maneiras de aumentar a performance fotovoltaica é aumentando o número de cargas geradas na camada fotossensível. Esse aumento pode ser obtido pela ampliação do espectro de absorção dos semicondutores orgânicos. Uma maneira de aumentar o espectro de absorção é utilizando a estratégia de copolimerização, que foi discutida anteriormente. Entretanto, em algumas regiões do espectro de absorção, há queda na intensidade de absorção, levando a necessidade da utilização de outros métodos.

Dispositivos com a estrutura ternária têm sido apresentados para aumentar a eficiência de conversão de potência [118–132]. Nessa estratégia, um material semicondutor adicional (pode ser doador ou aceitador de elétrons) é usado para ampliar o espectro de absorção de luz. Desse modo, a abordagem ternária usa dois doadores e um aceitador de elétrons, ou um aceitador e dois doadores de elétrons, os quais compõem a camada fotossensível do dispositivo. Entretanto, a adição de mais um componente torna o princípio de funcionamento do dispositivo mais complicado, o que dificulta o aumento simultâneo nos parâmetros fotovoltaicos ( $J_{SC}$  e  $V_{OC}$ ).

Há três principais mecanismos de funcionamento em células ternárias: transferência de carga, transferência de energia e ligação paralela.

#### a. Transferência de Carga

Na transferência de carga, os orbitais HOMO e LUMO do terceiro componente estão alinhados em forma de cascata com a célula binária. Assim, a dissociação e a transferência de carga na interface entre os dois doadores (ou dois aceitadores) é adicionada à dissociação e transferência de carga na interface D e A (célula binária). A **Figura 3.31** representa esquematicamente os níveis de energia em um dispositivo com três semicondutores que operam com o princípio de transferência de carga. Nessa estrutura, os orbitais estão alinhados de forma que o éxciton pode ser dissociado em cada interface. Além do mais, os elétrons e buracos podem ser transportados por meio dos três materiais até seus respectivos eletrodos.



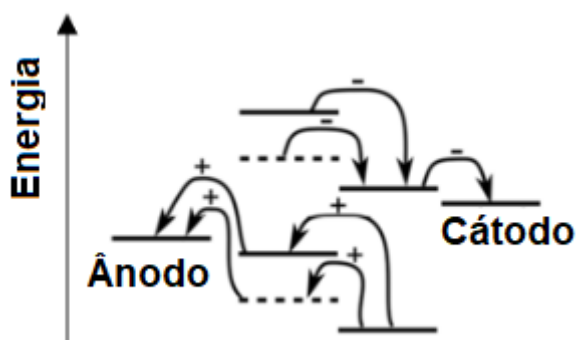
**Figura 3.31** - Esquema representativo de três semicondutores cujo alinhamento dos níveis de energia de HOMO e LUMO facilita a transferência de carga entre eles. Nessa estrutura, cada interface pode dissociar o éxciton.

b. Transferência de Energia

O mecanismo depende da transferência de energia para mover o éxciton de um componente para outro com menor energia de banda proibida, e pode ocorrer em distâncias de até 20 nm [133]. Uma vez transferido, o éxciton simplesmente segue o mesmo mecanismo que em uma célula binária. Na transferência de energia, não há restrições para as posições dos orbitais HOMO e LUMO. No entanto, é necessária a sobreposição espectral da absorção e fotoluminescência dos semicondutores envolvidos, conforme discutido na seção 3.3. Se estiver em pequenas quantidades, o semiconductor que doa a energia não participa do processo de transporte de carga até o eletrodo.

c. Ligação paralela

Uma célula ternária, que funciona com o princípio de ligação paralela, não apresenta interação entre os materiais doadores (ou aceptadores). Nesse caso, o dispositivo funciona como se tivesse duas células binárias dentro dele, e não existe nem transferência de carga, nem transferência de energia entre dois dos três componentes (dois doadores ou dois aceptadores). A **Figura 3.32** ilustra os níveis energéticos dos três semicondutores atuando como ligação paralela.



**Figura 3.32** - Esquema representativo dos níveis de energia HOMO e LUMO de três semicondutores que operam em ligação paralela (dois doadores de elétrons e um aceitador de elétron). Os níveis de energia do terceiro componente estão representados pelas linhas tracejadas, indicando que não há interação entre os dois doadores de elétrons.

Nessa ilustração, estão representados dois doadores de elétrons e um aceitador. Conforme o éxciton é criado em um dos semicondutores doadores, a dissociação é realizada apenas na interface dos materiais doadores com o aceitador, não havendo dissociação na interface entre os dois doadores. Além disso, os doadores não apresentam interações entre si por meio de transferência de energia não radiativa.

### 3.9 Do Laboratório para a Indústria: A Necessidade da Utilização de Solventes Ecológicos

Embora o avanço dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos esteja desenvolvendo-se rapidamente, a camada ativa das células solares ainda é processada por meio de solventes altamente tóxicos [134]. Um ambiente de trabalho totalmente seguro para a saúde humana e a utilização de materiais que sejam benignos ao meio ambiente, são os principais requisitos para a fabricação em grande escala. Em uma produção industrial, grande quantidade de solvente é necessária para a confecção dos filmes. Os solventes que atualmente são usados na fabricação de dispositivos altamente eficientes, tais como, ortodichlorobenzene (o-DCB), clorobenzene (CB), clorofórmio (CF), 1,8 diodeoctano (DIO), têm, em sua estrutura química, átomos da classe dos halogênios (VIIA da tabela periódica). O uso dos solventes halogenados vêm da melhor solubilidade dos materiais orgânicos nesses solventes, levando a uma boa mistura entre os materiais doadores e aceitadores de elétrons. Em contrapartida, a alta toxicidade e os efeitos carcinogênicos desses solventes, inviabilizam a comercialização dos dispositivos, permanecendo um obstáculo entre os resultados obtidos em laboratório e a aplicação em larga escala. Mesmo com o uso de equipamentos de proteção individual (EPI), o descarte

inadequado dos rejeitos pode tornar, por longo período, uma fonte de contaminação dos lençóis freáticos [13]. Sendo assim, é essencial desenvolver dispositivos confeccionados com solventes ecológicos que tenham performance comparável ou até mesmo superior aos obtidos pelos solventes halogenados. Além do mais, a ênfase no processamento por solventes ecológicos tem o potencial de tornar os fotovoltaicos orgânicos como a única alternativa barata, para a conversão de energia solar, que não utiliza componentes tóxicos.

Diferentes estratégias estão sendo utilizadas para encontrar a compatibilidade entre os solventes ecológicos e os semicondutores orgânicos. Dentre elas, destacam-se a modificação da estrutura química dos semicondutores e a busca por solventes ecológicos que ainda não foram completamente explorados. Assim, pode-se classificar o processamento da camada ativa das células solares ecológicas pelos dois tipos de solventes mais utilizados: por água, e por solventes não halogenados.

### 3.9.1 Água

O solvente mais ecológico é a água. Alguns estudos apresentam a possibilidade de diluir os materiais orgânicos em água pela adição de grupos hidrofílicos à cadeia principal [135]. Entretanto, as cadeias laterais podem impactar na morfologia e no transporte de carga do filme resultando em dispositivos com baixa eficiência. O desenvolvimento de dispersões de nanopartículas que são capazes de absorver luz é uma estratégia alternativa e bastante promissora para alcançar tanto solubilidade em água quanto menor separação de fase.

Um dos métodos mais utilizados para a síntese de nanopartículas de polímeros semicondutores é a miniemulsão[136]. Desde a sua primeira utilização em materiais conjugados, realizada por Landfester e coautores [136], vários grupos utilizaram essa técnica em células solares orgânicas [137–145]. A miniemulsão de polímeros conjugados ocorre pela utilização de dois líquidos imiscíveis, uma parte aquosa contendo água e surfactante e outra parte, denominada orgânica, contendo solução de polímero e solvente orgânico. O surfactante possui uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. A parte hidrofóbica dispersa-se juntamente com o polímero, deixando a parte hidrofílica dispersa na água. Devido a proporção entre as fases aquosa e orgânicas, formam-se as esferas de polímero[146]. Após a dispersão em um ultrassom de alta potência, formam-se nanopartículas de polímeros (fulereno ou outras moléculas orgânicas) em escala nanométrica.

A dispersão de nanopartículas de semicondutores orgânicos elimina o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos quando aplicado em larga escala. Assim, o uso dessa metodologia para a fabricação de dispositivos ambientalmente benignos, tem gerado grande



interesse na comunidade científica[147,148]. A eficiência de conversão em potência das células solares baseadas em nanopartículas aquosas sintetizadas pelo método de miniemulsão são geralmente menores que seus filmes convencionais (processados por solventes halogenados). Entretanto, filmes de nanopartícula da blenda entre P(TBT-DPP):ICBA depositados pela técnica de *doctor blade* sobre substratos flexíveis, seguindo a estrutura PEN/PEDOT:PSS/NP P(TBT-DPP):ICBA/C<sub>60</sub>/Al, reportam eficiência maiores que em filmes processados por clorofórmio, alcançando 0,56% de eficiência em conversão de potência. Com a adição de 20% de etanol, o dispositivo de nanopartícula tem eficiência de 2,63%[149], mostrando ser possível a aplicação da nanoestruturação e obter dispositivos com alta eficiência. A maior eficiência reportada de dispositivos de nanopartículas pelo método de miniemulsão é 3,8%. Essa eficiência foi alcançada através da blenda entre o polímero PBDTTPD e o fulereno PC<sub>71</sub>BM depositada pelo método de centrifugação na estrutura ITO/ZnO/NP PBDTTPD:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al[139].

O tratamento térmico da camada ativa é essencial para um filme contínuo entre as nanopartículas e para evitar que se formem curtos no dispositivo fotovoltaico. Entretanto, foi observado que o mesmo tratamento quando aplicado em outros materiais pode levar a cristalizações dos semicondutores e, por consequência, a redução da performance[137,150]. Modificações nas camadas interfaciais, otimização do filme pelo tratamento térmico, alteração da estrutura do surfactante, mudanças nos semicondutores utilizados e investigação da morfologia interna são objetos de pesquisa em filmes de nanopartícula de semicondutores conjugados auxiliando a aumentar a performance fotovoltaica que até hoje é de 3,8%[139].

### 3.9.2 Solventes não Halogenados

Além da tentativa da utilização da água como principal solvente, a busca por solventes menos prejudiciais ao homem e ao meio ambiente é uma alternativa à utilização dos solventes altamente tóxicos. Embora vários estudos tenham mostrado a substituição dos solventes halogenados por solventes menos prejudiciais[11,134,151–153], apenas alguns estudos são reportados envolvendo células solares com moléculas não fulerenos[154–159]. A combinação binária dos solventes tetrahidrofurano (THF) e isopropanol (IPA), por exemplo, para processar o doador de elétrons (PBQ-4F) com o aceitador (ITIC), gerou a maior eficiência na conversão em potência em células solares processadas por solventes não halogenados (11,34%)[154]. Outras células solares processadas por solventes considerados menos tóxicos que os halogenados, foram estudadas. A **Tabela 3.1** apresenta os resultados obtidos pela

combinação de diversos polímeros doadores de elétrons com moléculas aceitadoras de elétron (não fulerenos) processados por solventes não halogenados.





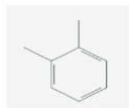

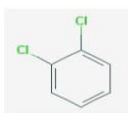

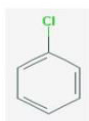

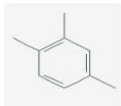

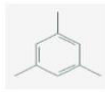



**Tabela 3-1** – Células solares orgânicas baseadas em não fulerenos processadas por solventes não halogenados.

DOADOR DE ELÉTRONS	ACEITADOR DE ELÉTRONS	SOLVENTE	EFICIÊNCIA (%)	REFERÊNCIA
PBQ-0F	ITIC	THF	2,02	[154]
PBQ-QF	ITIC	THF	3,97	[154]
PBQ-4F	ITIC	THF	5,11	[154]
PBQ-0F	ITIC	THF+IPA	6,68	[154]
PBQ-QF	ITIC	THF+IPA	8,90	[154]
PBQ-4F	ITIC	THF+IPA	11,34	[154]
PBQ-4F	ITIC	THF+IPA	11,07	[154]
PBDB-T	IT-M	XILENO	8,32	[155]
PBDB-T	IT-M	XILENO+DPE	9,39	[155]
PBDB-T	IT-M	XILENO+NMP	10,5	[155]
PBDB-T	IT-M	XILENO+PN	11,3	[155]
PBDB-TS	ITIC	XILENO	7,9	[155]
PBDB-TS	ITIC	XILENO+DIO	9,39	[155]
PBDB-TS	ITIC	XILENO+DIO	9,06	[155]
PBDB-TS	ITIC	XILENO+NMP	8,38	[155]
PBDB-TS	ITIC	XILENO+NMP	9,85	[155]
PffBT4T-2DT	EH-IDTBR	TMB	10,4	[155]
PffBT4T-2DT	EH-IDTBR	MESITILENO	11,1	[155]
PffBT4T-2DT	EH-IDTBR	XILENO	10,5	[155]
PTB7-TH	ITIC	TOLUENO	6,38	[158]
PTB7-TH	ITIC	TOLUENO+DPE	7,09	[158]
3MT-Th	ITIC	TOLUENO	8,09	[158]
3MT-Th	ITIC	TOLUENO+DPE	9,73	[158]
3MT-Th	ITIC	MESITILENO	3,65	[158]
3MT-Th	ITIC	XILENO+DPE	7,13	[158]
PTB7-Th	Tpdi-hEx	2ME-THF	4,8	[158]
PTB7-Th	Tpdi-hEx	XILENO	4,8	[158]
PTB7-Th	Tpdi-hEx	TMB	4,6	[158]

Diversas classes de solventes têm sido utilizadas para processar dispositivos eficientes (acima de 4%), dentre eles xileno[155–157,159], tolueno[158], trimetilbenzeno (TMB) [157,159], mesitileno[157,158] e derivados de tetrahydrofurano (THF) [159]. Entretanto,

mesmo reportados como menos prejudiciais que os halogenados, esses solventes ainda são classificados como perigosos em algumas bases de dados de produtos químicos[160]. Na **Tabela 3.2** estão sumarizados os principais solventes utilizados no processamento de células solares (halogenados e não halogenados), bem como, sua fórmula e estrutura química, juntamente com a classificação de periculosidade.







**Tabela 3-2** - Relação entre os solventes utilizados para processar a camada ativa das células solares orgânicas com sua classificação de segurança.

NOME	FÓRMULA	ESTRUTURA	CLASSIFICAÇÃO
Tetrahidrofurano (THF)	$C_4H_8O$		
Tolueno	$C_6H_5CH_3$		
Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$		
o-Diclorobenzeno (o-DCB)	$C_6H_4Cl_2$		
Clorobenzeno	$C_6H_5Cl$		
Trimetilbenzeno (TMB)	$C_9H_{12}$		
Mesitileno	$C_9H_{12}$		
Clorofórmio	$CHCl_3$		

A **Tabela 3.3** apresenta o significado de cada classificação. Por meio desses dados, observa-se que alguns solventes não halogenados ainda podem causar danos altamente graves ao meio ambiente.

Por esses motivos, a principal busca científica em células solares orgânicas baseadas em solventes ecológicos é o processamento por um único solvente que não seja prejudicial ao ser humano e ao meio ambiente.

**Tabela 3-3** – Significado dos símbolos utilizados para classificação de segurança.

CLASSIFICAÇÃO	SIGNIFICADO
	Inflamável
	Perigoso se ingerido
	Toxicidade aguda em órgãos; Efeitos narcóticos; Toxicidade reprodutiva; Risco se aspirado
	Corrosivo
	Toxicidade aguda (pele)
	Tóxico para a vida aquática (efeitos duradouros)

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Preparação das amostras

Como o objetivo dessa tese foi investigar as propriedades dos semicondutores processados por solventes halogenados e ecológicos, diversos materiais foram investigados. A Tabela 4.1 apresenta a relação dos materiais utilizados como semicondutores doadores de elétrons com seu correspondente aceitador de elétrons, bem como o solvente utilizado para processá-los.

Nas próximas seções serão descritos os métodos utilizados para preparar os filmes e os dispositivos fotovoltaicos.

**Tabela 4.1** - Relação dos materiais semicondutores orgânicos utilizados para o desenvolvimento dessa tese.

<b>DOADORES DE ELÉTRONS</b>	<b>ACEITADORES DE ELÉTRONS</b>	<b>PROCESSADO POR:</b>
PTB7-Th	ITIC	o-MA ou o-DCB
Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT	C <sub>70</sub> (evaporado)	o-DCB + DIO
MDMO-PPV e PSiF-DBT	C <sub>70</sub> (evaporado)	o-DCB
NANOPARTÍCULAS DE Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT (sintetizadas pelo método de miniemulsão)	C <sub>70</sub> (evaporado)	H <sub>2</sub> O
NANOPARTÍCULAS DE TQ1 (sintetizadas pelo método de miniemulsão)	NANOPARTÍCULAS DE PCBM (sintetizadas pelo método de miniemulsão)	H <sub>2</sub> O

#### 4.1.1 Preparação dos Filmes de PTB7-Th:ITIC

Os filmes finos foram preparados a partir de duas soluções, uma com solvente halogenado e outra com o solvente ecológico. Como solvente halogenado foi utilizado o ortodichlorobenzene (o-DCB). Uma solução de 25 mg/mL em o-DCB de PTB7-Th (1-

Material®) e ITIC (Borun New Material®), foi preparada em atmosfera controlada de Nitrogênio. Após a preparação, a solução ficou agitando por, no mínimo, 12 horas a 80 °C. Como solvente ecológico foi utilizado o metilanol (o-MA). Uma solução de 15 mg/mL em o-Ma de PTB7-Th (1-Material®) e ITIC (Borun New Material®), com proporções em massa de 1:1,1; 1:1,3; e 1:1,5 de PTB7-Th:ITIC, foi preparada em atmosfera controlada de Nitrogênio. Após a preparação, a solução ficou agitando por no mínimo 12 horas a 60 °C.

A deposição dos filmes deu-se pelo método de centrifugação, onde o substrato da amostra é fixado e mantém-se à aceleração constante até atingir a velocidade desejada. Durante o processo de formação do filme a solução depositada sobre o substrato passa pela etapa de evaporação do solvente, formação e homogeneização do filme.

#### 4.1.2 Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Volume dos Filmes de PTB7-Th:ITIC

Substratos de vidro e ITO (óxido de índio e estanho) foram previamente lavados e em seguida levados para a deposição de uma camada de poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). O PEDOT:PSS (4083Clevius®) foi depositado pelo método de centrifugação, e, após a formação do filme, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS foi levado para tratamento térmico a 150 °C, por 10 minutos. A espessura do filme de PEDOT:PSS foi mantida em (38±3) nm.

Em seguida, foi depositado (pelo método de centrifugação) a camada ativa baseada em PTB7-Th:ITIC a partir das soluções descritas anteriormente. Uma máscara foi colocada para cobrir o substrato e formar a área de aproximadamente 4,6 mm<sup>2</sup> de dispositivo (frequentemente chamada de área ativa). Em seguida, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC foi levado para a evaporadora, ao qual, após atingir a pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mBar, foi evaporado (0,9±0,1) nm de LiF e (100±2) nm de alumínio, respectivamente. Ao retirar da evaporadora, os dispositivos foram caracterizados.

#### 4.1.3 Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)

Tendo como solvente o ortodichlorobenzene (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ou o-DCB), cujo ponto de ebulição é em 180 °C, foram preparadas soluções com concentração de 1,5 mg/mL, da porfirina Zn(5BrTTP) (Arubedo®), do polímero PSiF-DBT (Aldrich®), e das misturas de ambos na proporção 1:3 e 3:1, molécula e polímero, respectivamente. As misturas foram mantidas agitadas, a temperatura ambiente, por 24 horas. A adição do solvente DIO (1,8-

diiodooctano) como aditivo foi realizada após 23 horas da agitação da solução em o-DCB. Assim, foi adicionado DIO na proporção de 1% do volume total à solução com solvente o-DCB, e deixado agitando por mais 1 hora até a deposição.

Em seguida, os filmes foram depositados sobre substratos previamente lavados. A deposição dos filmes deu-se pelo método de centrifugação. Nessa etapa a morfologia não pode ser totalmente controlada, sendo a formação da morfologia final dependente da solubilidade do material no solvente, ponto de ebulição do solvente e interação da solução com o substrato.

Os tratamentos térmicos foram realizados à vácuo e com temperatura de 100 °C e 200 °C. Esses valores foram definidos para evaporações da água e solvente, cujos pontos de ebulição correspondem a 100 °C e 180 °C, respectivamente.

#### 4.1.4 Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Bicamada dos Filmes de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)

Substratos de vidro e ITO (óxido de índio e estanho) foram previamente lavados e em seguida levados para a deposição de uma camada de poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). O PEDOT:PSS (Aldrich®) foi depositado pelo método de centrifugação, e, após a formação do filme, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS foi levado à estufa para tratamento térmico a 100 °C, por 20 minutos. A espessura do filme de PEDOT:PSS foi mantida em  $(40 \pm 3)$  nm.

Em seguida, foram depositados (pelo método de centrifugação) a camada fotossensível a luz (ou camada ativa) doadora de elétrons. Os filmes de PSiF-DBT, ou Zn(5BrTTP), ou a mistura dos dois, foram formados a partir das soluções descritas anteriormente.

Uma máscara foi colocada para cobrir o substrato e formar a área de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup> de dispositivo. Em seguida, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS/CAMADA DOADORA DE ELÉTRONS foi levado para a evaporadora, ao qual, após atingir a pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mBar, foi sublimado e evaporado  $(24 \pm 2)$  nm de C<sub>70</sub> e  $(100 \pm 2)$  nm de alumínio, respectivamente. Ao retirar da evaporadora, os dispositivos foram movidos para a estufa para tratamento térmico de 70°C (vácuo).

#### 4.1.5 Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e MDMO-PPV

Tendo como solvente o ortodichlorobenzene (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ou o-DCB) foram preparadas soluções com concentração de 1,5 mg/mL, do homopolímero MDMO-PPV (Aldrich®), do

polímero PSiF-DBT (Aldrich®), e das misturas de ambos na proporção 1:3, homopolímero e copolímero, respectivamente. As misturas foram mantidas agitadas, a temperatura ambiente, por 24 horas. Em seguida, os filmes foram depositados sob substratos previamente lavados. A deposição dos filmes deu-se pelo método de centrifugação.

#### 4.1.6 Dispositivo Fotovoltaico de Heterojunção em Bicamada dos Filmes de PSiF-DBT e MDMO-PPV

Substratos de vidro e ITO foram previamente lavados e em seguida levados para a deposição de uma camada de PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS (Aldrich®) foi depositado pelo método de centrifugação e, após a formação do filme, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS foi levado à estufa para tratamento térmico a 100 °C, por 20 minutos. A espessura do filme de PEDOT:PSS foi mantida em (40±3) nm.

Em seguida, foi depositada (pelo método de centrifugação) a camada fotossensível a luz (ou camada ativa) doadora de elétrons. Os filmes de PSiF-DBT, ou MDMO-PPV, ou a mistura dos dois, foram formados a partir das soluções descritas anteriormente.

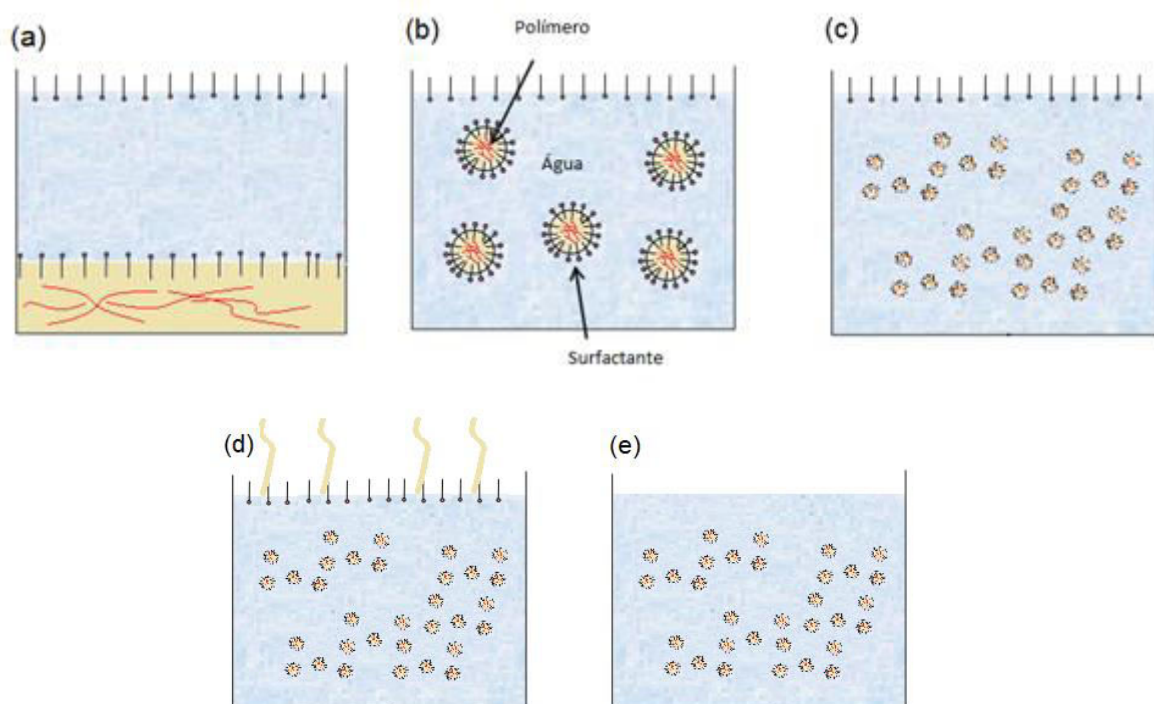
Uma máscara foi colocada para cobrir o substrato e formar a área de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup> de dispositivo. Em seguida, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS/CAMADA DOADORA DE ELÉTRONS foi levado para a evaporadora, ao qual, após atingir a pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mBar, foi sublimado e evaporado (24±2) nm de C<sub>70</sub> e (100±2) nm de alumínio, respectivamente. Ao retirar da evaporadora, os dispositivos foram movidos para a estufa para tratamento térmico a 70 °C (vácuo).

#### 4.1.7 Síntese das Nanopartículas de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)

A síntese das nanopartículas foi realizada seguindo o método de miniemulsão. A miniemulsão consiste em uma fase aquosa (água + surfactante – 1,5 mg/mL) adicionada à uma fase orgânica (clorofórmio + semicondutor orgânico – 3 mg/mL), conforme ilustrado na **Figura 4.1**. Após a adição das duas soluções, a mistura foi agitada por 30 minutos. Para obter o tamanho do diâmetro das esferas em ordem nanométrica, a mistura foi levada para dispersão por meio da ultrassonicação por 2 minutos. Devido à grande energia necessária na dispersão, o ultrassom requer alta potência. Nessa etapa foi utilizado o ultrassom de ponta da marca Cole Parmer®, Modelo CP505 - 20 kHz – 500 W, localizado no laboratório do grupo de química de materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Em seguida, as dispersões contendo as nanopartículas do semicondutor orgânico e excesso de surfactante foram



aquecidas em um prato quente a 65 °C para evaporação do solvente orgânico. Com o objetivo de eliminar o excesso de surfactante, o processo de diálise foi realizado. Durante a diálise, a dispersão é colocada dentro de um tubo de centrifuga com filtro (Millipore ®). Após a centrifugação de 15 minutos, a água contendo o excesso de surfactante precipita no fundo do tubo, e é descartada. A mesma quantidade de água removida é adicionada à dispersão de nanopartículas que está “presa” no filtro. Desse modo, a água que foi adicionada possui menor concentração de surfactante. Esse processo foi repetido até que a dispersão tenha uma tensão superficial apropriada para a deposição do filme. Após várias tentativas, a melhor dispersão foi obtida após 3 ciclos.



**Figura 4.1** - Representação ilustrativa das etapas de nanoestruturação dos semicondutores orgânicos. (a) Água (contendo surfactante) e clorofórmio (com o semiconductor orgânico) dispostos no mesmo recipiente, porém, imiscíveis. (b) Partículas formam-se após agitação magnética. A parte hidrofóbica do surfactante dispersa-se na solução contendo clorofórmio e polímero, enquanto que a parte hidrofílica do surfactante é dispersa na água. Em uma proporção maior de água (comparado ao clorofórmio), o polímero dispersa-se dentro da estrutura formada pelo surfactante. (c) Após a dispersão realizada por meio do ultrassom, as partículas reduzem o diâmetro para escala nanométrica. (d) O aquecimento térmico provoca a evaporação do solvente orgânico. (e) Após a diálise, o surfactante em excesso é extraído da amostra.

Para caracterizar a nanopartícula foi realizado medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS – *Dinamic Light Scattering*) por meio do equipamento MICROTRAC ®, modelo Nanotracs 150, localizado no GQM da UFPR. Esta técnica é não invasiva e estabelecida para medidas de diâmetro de partículas dispersa em um líquido. O movimento browniano das partículas espalha a luz do laser que está sendo incidida sobre elas. As mudanças da intensidade da luz espalhada estão relacionadas com a velocidade do

movimento, e, a partir da relação de Stokes-Einstein, determina-se o tamanho médio das partículas[39].

Com esse processo foram estruturadas nanopartículas da porfirina Zn(5BrTTP) (Arubedo®), do polímero (PSiF-DBT) (Aldrich®), e da mistura 1:3 de porfirina e polímero, respectivamente. Para formar a estruturação foi utilizado como surfactante o dodecil sulfato de sódio (SDS) (Aldrich®).

#### **4.1.8 Dispositivo Fotovoltaico de heterojunção em Bicamada com Nanopartículas de PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)**

Substratos de vidro e ITO (óxido de índio e estanho) foram previamente lavados e em seguida levados para a deposição de uma camada de PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS (Aldrich®) foi depositado pelo método de centrifugação, e, após a formação do filme, o substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS foi levado à estufa para tratamento térmico a 100 °C, por 20 minutos. A espessura do filme de PEDOT:PSS foi mantida em  $(40 \pm 3)$  nm.

Em seguida, foi depositada (pelo método de centrifugação) a camada de nanopartículas. Os filmes de nanopartículas da mistura de Zn(5BrTTP) com o PSiF-DBT, foram formados a partir das dispersões de nanopartículas.

O substrato de vidro contendo ITO/PEDOT:PSS/NANOPARTÍCULAS foi levado para a evaporadora, ao qual, após atingir a pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mBar, foi sublimado e evaporado  $(24 \pm 2)$  nm de  $C_{70}$  e  $(100 \pm 2)$  nm de alumínio, respectivamente. Ao retirar da evaporadora, os dispositivos foram levados para caracterizações elétrica e morfológica. Os filmes usados nas caracterizações ópticas foram depositados sobre substrato de quartzo.

#### **4.1.9 Síntese das Nanopartículas de TQ1:PCBM**

A síntese das nanopartículas de TQ1:PCBM foi realizada seguindo o método de miniemulsão, descrito anteriormente. Entretanto, para as nanopartículas da heterojunção entre o doador de elétrons, TQ1, e o aceitador, PCBM, foram utilizados parâmetros diferentes. Com o intuito de reduzir o diâmetro da nanopartícula, a concentração da fase aquosa e orgânica foi 12 mg/mL e 52 mg/mL, respectivamente. Uma maior quantidade de surfactante requer mais etapas de centrifugação. Dessa maneira, 11 ciclos de centrifugação foram realizados. O ultrassom utilizado para essa síntese foi o ultrassom de ponta da marca Sonoplus®, Modelo HD 2200, localizado na Universidade de Linköping, Suécia. Caracterizações foram feitas por

meio do microscópio eletrônico de varredura foram realizados no equipamento LEO 1550 Gemini localizado na Universidade de Linköping, Suécia.

#### 4.1.10 Dispositivo Fotovoltaicos Baseados em Nanopartículas de TQ1:PCBM

Substratos de vidro e ITO (óxido de índio e estanho) foram previamente lavados e em seguida levados para a deposição de uma camada de etoxilado-poli(etilenimine) (PEIE). O PEIE (Aldrich®) foi depositado pelo método de centrifugação, e, após a formação do filme, o substrato de vidro contendo ITO/PEIE foi levado 150 °C por 10 minutos.

Em seguida, foi depositada (pelo método de centrifugação) a camada de nanopartículas. Os filmes de nanopartículas TQ1:PCBM foram formados a partir de dispersões de nanopartículas em água. O substrato de vidro contendo ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM foi termicamente tratado a 110 °C por 5 minutos. Em seguida o substrato com os filmes foi transferido para dentro da *glove box* em atmosfera de Nitrogênio. As amostras foram termicamente tratadas por 15 minutos a temperatura de 110 °C ou 140 °C. Em seguida, os substratos foram levados para a evaporadora para a evaporação do trióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) ( $20,0 \pm 0,1$ ) nm e Alumínio ( $100,0 \pm 0,1$ ) nm. Essa estrutura (ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/ $\text{MoO}_3$ /Al) é chamada de invertida, pois diferentemente das estruturas citadas anteriormente, o elétron é extraído pelo ITO e o buraco pelo Al.

## 4.2 Métodos de caracterizações

### 4.2.1 Curva Característica J-V

Aplicando-se um potencial no dispositivo, e medindo-se a respectiva corrente, é possível obter diversos parâmetros significativos de um dispositivo fotovoltaico. Na ausência de iluminação (escuro) as curvas características podem ser utilizadas como fonte de informações sobre o transporte nos materiais semicondutores, enquanto que sob iluminação, os parâmetros essenciais para quantificação da eficiência ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e FF) são obtidos. Nessa tese, a eficiência de conversão em potência é calculada a partir dos dados extraídos da J-V característica sob iluminação da simulação de 1 Sol. Os dispositivos confeccionados no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) da UFPR foram medidos a partir de um filtro de massa de ar AM 1.5 com iluminação de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  disposta em frente a uma

lâmpada de Xenônio Oriel 6902 150W. O picoamperímetro Keithley 6487 foi usado para aplicação de tensão e aferição da corrente.

No laboratório *Biorganic Electronics* (BIORGEL) da Universidade de Linköping/Suécia, os dispositivos foram medidos utilizando um picoamperímetro Keithley 2400 sob a iluminação de um simulador solar AM 1.5G (modelo SS-50<sup>a</sup>, *Photo Emission Tech. ®, Inc*) com uma intensidade de 100 mWcm<sup>-2</sup>. A intensidade da luz foi calibrada usando um detector padrão de silício.

#### 4.2.2 Métodos Espectroscópicos

##### a. Ultravioleta-Visível

A fim de investigar o caráter das bandas de absorção no ultravioleta e visível do material foram feitas medidas espectroscópicas por um espectrofotômetro. As amostras foram analisadas em filme fabricado seguindo o mesmo procedimento obtido para ter a camada no dispositivo. A medida é realizada por um feixe de luz incidente monocromático, com comprimento de onda  $\lambda$ , e considera-se a fração de luz que é transmitida pela amostra.

Nesse trabalho, absorbância é medida pelo espectrofotômetro de duplo feixe modelo Shimadzu® UV-VIS NIR2101 locado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da UFPR.

Medidas de absorbância realizadas durante o período de estágio de doutoramento foram feitos no equipamento Shimadzu® UV-VIS 2450 no BIORGEL da Universidade de Linköping.

##### b. Fotoluminescência (PL)

Essa técnica é atualmente uma das mais importantes no estudo de materiais e estruturas que compõem a camada ativa de células solares. O chamado *quenching*, ou extinção da emissão fotoluminescente é utilizado como indicativo de transferência de carga entre os materiais doadores e aceitadores de elétrons. Como a emissão da interface (CT) desses materiais geralmente é fraca, a eficiência da extinção da PL, expressa por:

$$\varphi_{PL} = 1 - \frac{\int PL_{BLENDA}(\lambda)d\lambda}{\int PL_{POLÍMERO}(\lambda)d\lambda} \quad (48)$$

Essa técnica é usada como uma prova da eficiência de transferência de carga e indicativo de uma ótima morfologia para dissociação de carga. Entretanto, em algumas misturas de diferentes polímeros ou polímero e molécula, a completa extinção da emissão não é observada. Ao invés, é observado apenas a emissão de um dos materiais da mistura. Com esse perfil de emissão, é possível concluir que a carga não é dissociada nessa interface. No entanto, o éxciton criado pela absorção de luz é transferido para o um dos materiais que será o responsável pela maior emissão radiativa. A física por trás desse fenômeno é discutida com mais detalhes no decorrer dessa tese. Vale destacar aqui a importância dessa técnica para identificar tais tipos de mecanismos.

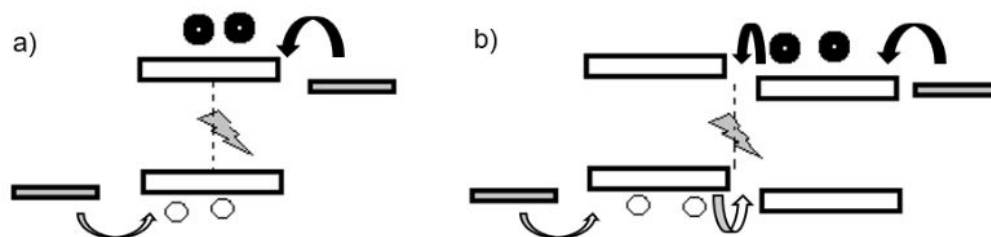
Os espectros de fotoluminescência foram adquiridos em temperatura ambiente utilizando um Fluorímetro modelo Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex. O equipamento conta com um monocromador simples de excitação (com grade de 1200 ranhuras/mm) e um monocromador de emissão duplo (grade de 1200 ranhuras/mm). Uma fotomultiplicadora, Modelo R928 da Hamamatsu, é utilizada para detecção da emissão. Como fonte foi usado uma lâmpada de 450W de Xe. Os espectros de emissão foram corrigidos pelo espectro de intensidade da lâmpada com o auxílio de um fotodetector de referência. Esse equipamento encontra-se nas dependências do DINE.

As medidas de fotoluminescência feitas no BIORGEL foram adquiridas por um espectrômetro Andor (Shamrock sr-303i-B, acoplado a um detector Newton EMCCD). As amostras foram excitadas usando um laser PMM-208-VT.

### c. Eletroluminescência

A técnica de eletroluminescência é frequentemente utilizada em diodos orgânicos emissores de luz (OLED). Porém, atualmente está sendo incorporada para avaliação dos estados interfaciais em células solares orgânicas. Através da injeção de cargas pelos eletrodos, elétrons e buracos recombina-se emitindo luz. Essa emissão é chamada de eletroluminescência.

A resposta espectral de eletroluminescência da camada ativa, em que o doador e o aceitador estão misturados em volume, é comumente estudada para avaliar a recombinação radiativa em estados de transporte de carga. Como exemplo, a **Figura 4.2** ilustra quando o material orgânico semiconductor (doador ou aceitador) está isolado. Sua eletroluminescência é obtida pela recombinação das cargas no material isolado. Enquanto que na junção entre dois materiais, a eletroluminescência é principalmente da recombinação das cargas na interface doadora/aceitadora.



**Figura 4.2** Figura representativa para uma injeção de elétrons e buracos em uma camada semicondutora isolada (a) e uma heterojunção (b)

Nesse trabalho, as medidas de eletroluminescência foram feitas utilizando um espectrômetro Andor (Shamrock sr-303i-B, acoplado a um detector Newton EMCCD). Uma fonte externa de corrente/tensão foi utilizada para injeção de carga no dispositivo. Essa medida foi feita nas dependências do BIORGEL.

#### d. Eficiência quântica externa

##### **Fotovoltaica**

A razão entre o número de cargas coletadas pelo número de fótons incidentes em uma dada energia define a eficiência quântica externa fotovoltaica (EQE). Para regiões em que o sinal de fotocorrente é alto (comprimento de onda da luz incidente entre 300 nm e 850 nm) a medida de EQE é feita através de um monocromador. A medida é feita pela calibração de uma corrente produzida em um fotodiodo. Para medir a eficiência quântica externa fotovoltaica, foi utilizado uma lâmpada de Xenônio Oriel ® 6902 de 150 W acoplada a um monocromador Oriel ® 77700 e a um picoamperímetro Keithley ® 6487 no DINE.

Medidas de eficiência quântica externa fotovoltaica realizadas durante o período de estágio de doutoramento foram feitas no equipamento BIORGEL da Universidade de Linköping.

Para baixas energias (comprimento de onda  $> 850$  nm), uma técnica mais sensível é necessária. Essa técnica será descrita no próximo tópico.

##### **FTPS-EQE**

A fraca absorção dos estados de transferência de carga interfaciais origina baixa  $EQE_{FV}$ , por isso, uma técnica com maior sensibilidade é utilizada. Diferente da EQE descrita anteriormente, a espectroscopia de fotocorrente por transformada de Fourier (FTPS - *Fourier-Transform Photocurrent Spectroscopy*) é uma técnica dispersiva em que um interferômetro de Michelson é usado. O princípio de funcionamento é o seguinte: O feixe de luz de excitação é

dividido em dois. Cada feixe continua em um caminho óptico diferente, porém, ambos com um espelho no final do curso. Depois da reflexão, os feixes se sobrepõem formando uma interferência construtiva ou destrutiva. A interferência é controlada por um dos espelhos que se move linearmente e modifica a diferença de caminho óptico entre os feixes. Por fim, a amostra é excitada e uma maior resolução espectral é obtida. Os espectros de FTPS-EQE foram medidos usando *Vertex 70* da empresa *Bruker Optics*® com uma lâmpada QTH, um divisor de feixes feito de quartzo e um detector externo. Um amplificador de baixo ruído, modelo SR570, foi usado para amplificar a fotocorrente produzida sob iluminação das células solares orgânicas, que foi previamente modulada pelo FTIR. As medidas para esse trabalho foram feitas na Divisão de Física Molecular da Universidade de Linköping, sob orientação do Dr. Thomas Ederth.

### **Eletroluminescência**

A relação entre o número de fótons gerados e a quantidade de portadores de carga injetados no dispositivo define a eficiência quântica externa de eletroluminescência ( $EQE_{EL}$ ). As medidas foram obtidas no BIORGEL, a partir de um conjunto de um fotodiodo de silício Hamamatsu 1010B, um Keithley 2400 para aplicação da tensão e medida da corrente, e um Keithley 485 para medir a intensidade da luz emitida.

#### **e. Fotoluminescência Resolvida no Tempo**

O estudo do tempo de vida do estado excitado pode oferecer informações sobre interações intermoleculares em materiais orgânicos, dentre elas: formação de dímeros, excímeros, distâncias moleculares, difusão de éxcitons e transferência de energia[22]. Nesse trabalho, foi empregada a fotoluminescência resolvida no tempo, que relaciona o perfil da emissão da amostra analisada, após a excitação por um pulso de *laser*. O método é baseado no registro repetido de tempo de um único fóton de um sinal luminescente, seguindo o pulso de excitação como tempo de referência. Nesse caso, a população do estado excitado ( $N_0$ ) do material analisado decai exponencialmente com uma taxa  $k_r + k_{nr}$ :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(k_r + k_{nr}) \times N(t) \quad (44)$$

onde  $N(t)$  é a população no estado excitado no tempo  $t$  e,  $k_r$  e  $k_{nr}$  são as taxas de decaimento radiativo (fluorescência ou fosforescência) e não radiativo, respectivamente. Pela integração da **Equação 44**, obtêm-se:

$$N(t) = N_0 \times \exp(-t/\tau), \quad (45)$$

Pode-se relacionar a intensidade radiativa com  $N(t)$  por:

$$I = I_0 \times \exp(-t/\tau) \quad (46)$$

onde  $\tau = (k_r + k_{nr})^{-1}$  é o tempo de vida e  $I_0$  a intensidade radiativa no tempo zero. Assim, o tempo de vida do estado excitado é o tempo da intensidade decair para  $(1 - 1/e)$  de seu valor inicial.

Neste trabalho foi utilizado o espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime ® 200 locado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG na Universidade Estadual de Londrina, sob responsabilidade do Professor Dr José Leonil Duarte. O equipamento consiste em um *laser* pulsado (375 nm, 405 nm, 440 nm, 470 nm ou 510 nm) como fonte de excitação e um tubo fotomultiplicador de placa de micro canais (MCP-PMT) da Hamamatsu®, modelo R3809U-5X para detecção[161]. Cada evento consiste na excitação pela fonte e detecção de um único fóton pelo fotomultiplicador. O intervalo de tempo entre os pulsos iniciais (*laser*) e de detecção (emissão) é diretamente proporcional a amplitude do pulso de detecção. O histograma dos fótons detectados forma-se após a um grande número de eventos de excitação-detecção, representando a curva de decaimento de fluorescência.

#### 4.2.3 Métodos Microscópicos

##### a. AFM (Microscopia de Força Atômica)

A microscopia de força atômica é uma técnica de ferramenta de imagem que pode ser utilizada para caracterizar a superfície de uma amostra. Em células solares orgânicas, essa técnica é empregada para caracterizar a morfologia das camadas que compõem o dispositivo fotovoltaico. A caracterização morfológica foi feita a partir do microscópio de força atômica modelo Shimadzu® SPM-9700, com frequência de operação entre 250 – 390 kHz, que está



locado no grupo GQM do Departamento de Química. A constante de força aplicada pelo cantilever foi 21 – 78 N/m, e as amostras foram medidas em atmosfera ambiente. Nessa tese, os filmes da camada ativa foram avaliados considerando a mesma estrutura obtida para fabricação do dispositivo, sendo ela sobre ITO e PEDOT:PSS. Essa técnica é limitada devido a sua utilização ser apenas para análise da superfície. Outras técnicas, dentre elas Microscopia Eletrônica de Transmissão pode ser requerida para estudos de morfologia de volume.

b. TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

Desde sua primeira utilização para a caracterização da camada ativa de células solares[162], a microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) é frequentemente empregada para a avaliação da morfologia da camada fotossensível[150]. Nessa técnica, um feixe de elétrons com alta energia é usado para detectar as espécies. O contraste observado nas imagens é formado pelo modo transmissão, para isso, uma amostra fina precisa ser avaliada. Aqui, as amostras foram preparadas em substrato de vidro com ITO e seguindo a mesma estrutura do dispositivo. Após a amostra foi imersa na água e a camada ativa, que estava flutuando na superfície, foi movida e disposta em uma grade de cobre específica para análises no microscópio. No trabalho, o microscópio utilizado foi o JEOL JEM®, modelo 1200EX-II, que está locado no Centro de Microscopia da UFPR.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

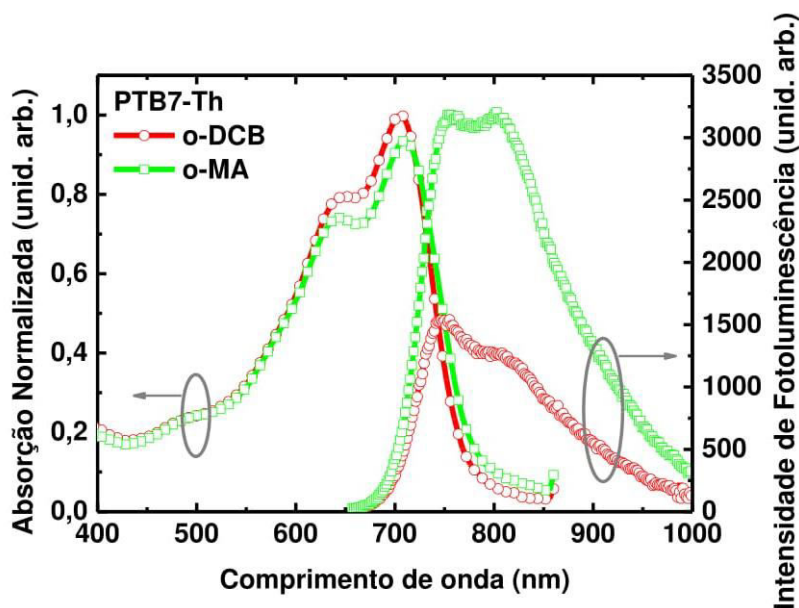
Os resultados estão divididos em três seções principais: a primeira aborda os filmes de não fulereno, compostos por PTB7-Th e ITIC, processados por um solvente ecológico utilizado na indústria alimentícia; a segunda aborda filmes processados por solventes halogenados, para o estudo da interação do copolímero PSiF-DBT com outros semicondutores doadores de elétrons (Zn5(BrTTP) e MDMO-PPV); e a terceira aborda o método de nanoestruturação de semicondutores orgânicos com dispersão em água.

### 5.1 Aditivo de Comida como Solvente de Células Solares Baseadas em Não Fulerenos

Os filmes utilizados para compor a camada ativa das células solares foram previamente processados por um solvente ambientalmente benigno. O o-metilanisol (o-MA) é um material frequentemente utilizado na indústria alimentícia como um agente de sabor e fragrância [160]. Apresentando um ponto de ebulição de 170 °C, o o-MA torna-se viável para utilização nas técnicas de deposição em escala laboratorial e em grande escala. Aqui são apresentados os resultados das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas dos filmes de PTB7-Th e da molécula aceitadora ITIC processados pelo novo solvente o-MA. Em comparação, os filmes também foram processados pelo solvente já conhecido, o-DCB. Usando os resultados fotovoltaicos foi investigado a formação dos estados de transferência de carga, e as perdas de energia envolvidas nesses dispositivos. Para fechar a seção, foi analisada a estabilidade do dispositivo em diferentes solventes. Os resultados dessa seção foram iniciados durante o estágio de doutoramento no exterior na Universidade de Linköping (Suécia).

#### 5.1.1 Propriedades Ópticas – Absorção e Fotoluminescência dos Filmes

O polímero conjugado, PTB7-Th, pertence à classe dos copolímeros D-A, conforme discutido anteriormente, e apresenta níveis de energia LUMO de 3,81 eV e HOMO de 5,38 eV, resultando em uma energia de banda proibida de 1,57 eV[163]. Com esses valores, o espectro de absorção desse material em filme tem maiores intensidades na região entre 500 nm a 800 nm, conforme apresentado na **Figura 5.1**. O espectro de absorção do PTB7-Th em o-DCB apresenta uma estrutura vibracional bem definida, com os picos em 640 nm e 705 nm correspondendo às transições 0-1 e 0-0, respectivamente [94].



**Figura 5.1** - Espectros de absorção e fotoluminescência (excitação: 635 nm) dos filmes de PTB7-Th processados por o-DCB e o-MA.

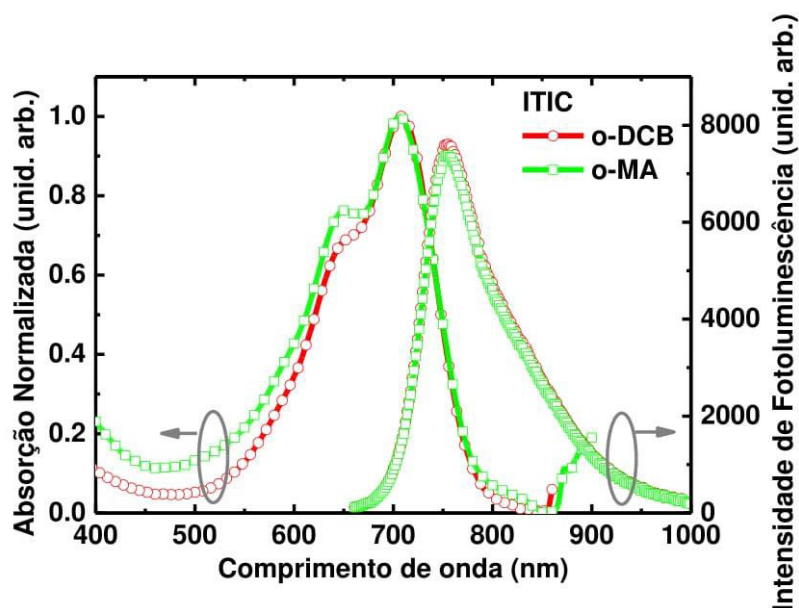
Diferentes perfis de absorção são observados quando os filmes de PTB7-Th são processados por o-DCB e por o-MA. PTB7-Th em filme processado pelo solvente ecológico (o-MA) apresenta absorção menos intensa quando comparado ao filme processado pelo halogenado o-DCB. A solubilidade e a pressão de vapor do solvente afeta diretamente a morfologia do filme [164]. Como as amostras analisadas contém a espessura comparável, uma menor intensidade de absorção no filme de o-MA pode ser resultado de uma redução na densidade polimérica do filme [165]. Essa redução na densidade polimérica foi observada, por exemplo, quando o aditivo DIO é adicionado ao solvente clorobenzeno para processamento do polímero poly[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno] (F8T2) [166]. Juntamente com a queda na intensidade de absorção, a razão entre os picos 0-0 e 0-1 é menor para o filme de o-MA em comparação ao o-DCB. O decréscimo na intensidade relativa pode estar relacionado à redução da formação de agregados do polímero, colaborando com a ideia da menor densidade polimérica no filme preparado por o-MA. Além disso, o segundo pico do espectro de absorção é levemente deslocado para regiões de menor energia (708 nm) quando processado por o-MA. Sendo assim, a mudança no espectro de absorção provavelmente é resultado de diferentes empacotamentos da cadeia polimérica ao utilizar diferentes solventes.

Adicionalmente aos estudos de absorção, a fotoluminescência do filme de PTB7-Th foi analisada. A fotoluminescência é o processo físico reverso à absorção e dá a informação sobre a natureza dos estados excitados. A **Figura 5.1** apresenta as emissões fotoluminescentes dos filmes de PTB7-Th processados por o-MA e o-DCB quando excitados em 635 nm. Nos espectros de fotoluminescência, observa-se dois picos dominantes, o primeiro em 750 nm e o

segundo em 800 nm. Ao comparar os solventes, diferentes espectros são observados. A intensidade da emissão do filme de PTB7-Th em o-MA é três vezes maior que o do filme em o-DCB, mesmo com a redução no espectro de absorção. Isto sugere que a extinção de emissão por processos não radiativos é menor no o-MA devido ao maior espaço livre entre as cadeias nos filmes processados pelo solvente ecológico. Nesse caso, o éxciton deve ficar localizado na cadeia (e não difunde) favorecendo a recombinação. Além do mais, a fotoluminescência do filme de o-MA é levemente deslocada para o azul. Esse deslocamento da fotoluminescência para regiões mais energéticas foi observado em soluções de PTB7-Th com diferentes concentrações [94]. Nesse estudo, a redução da concentração da solução provocou o deslocamento da fotoluminescência para regiões mais energéticas. Desse modo, comparando com os resultados obtidos dos filmes processados por diferentes solventes, o deslocamento da fotoluminescência em o-MA está diretamente associado à menor densidade polimérica no filme e maior distância média entre as cadeias no filme processado pelo solvente ecológico.

Conforme comentado, para haver a dissociação do éxciton em cargas livres, é necessário a formação de uma heterojunção entre semicondutor orgânico que apresente maior mobilidade das cargas positivas (doador de elétrons), com outro semicondutor com maior eletroafinidade, que transporte as negativas (aceitador de elétrons). Nesse estudo, o polímero PTB7-Th com mobilidade de buracos de  $2,83 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [115], é utilizado como material doador de elétrons. Para aceitar e transportar os elétrons, o não fulereno, ITIC (mobilidade de elétrons de aproximadamente  $3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) é empregado.

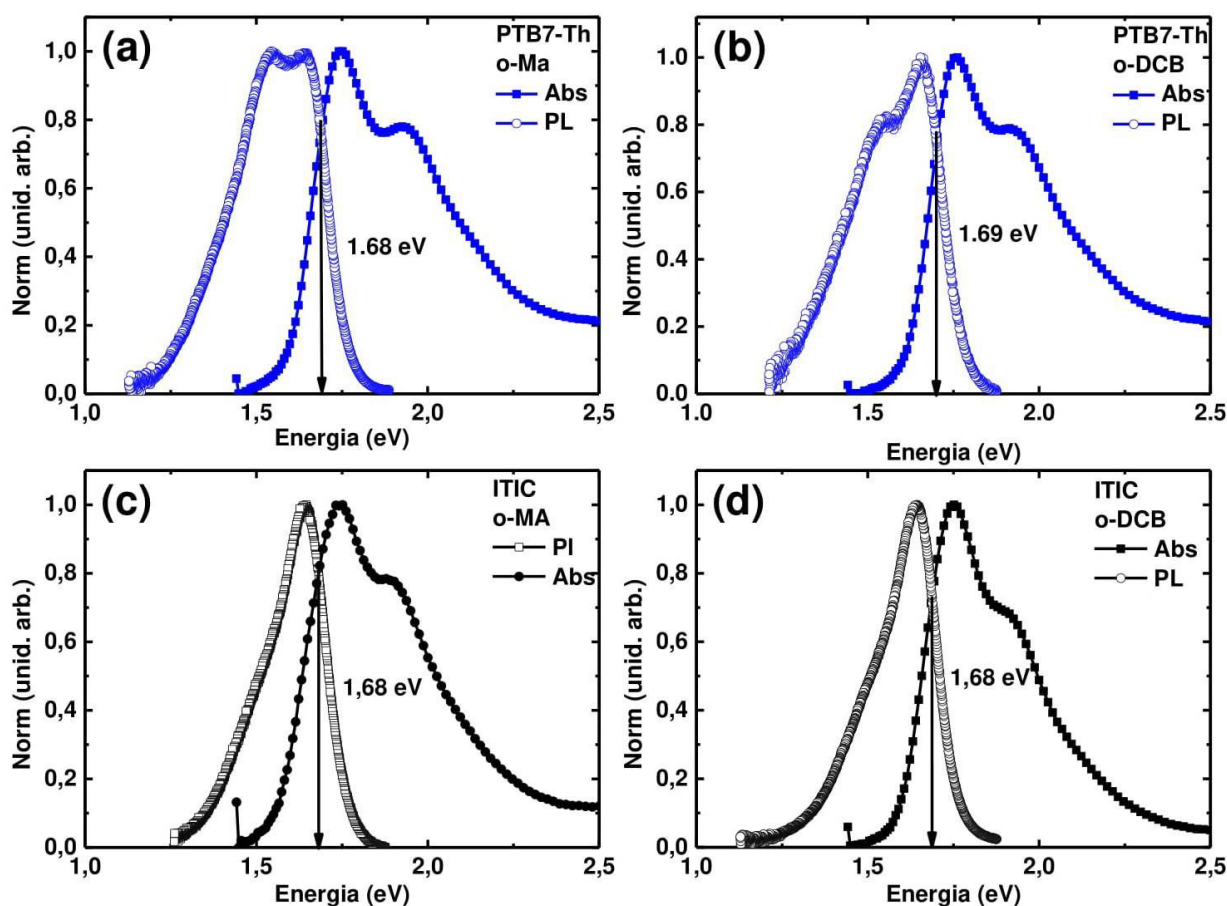
O não fulereno (ITIC), possui níveis de energia LUMO de 3,83 eV e HOMO de 5,48 eV, resultando em uma energia de banda proibida de 1,65 eV [115]. Os espectros de absorção dos filmes de ITIC processados por o-MA e o-DCB são exibidos na **Figura 5.2**. O ITIC exibe uma absorção ampla entre as regiões do visível e infravermelho próximo (de 500 nm a 750 nm). Assim como o polímero PTB7-Th, o espectro de absorção do ITIC, em filme, apresenta dois picos bem definidos em 630 nm e 705 nm.



**Figura 5.2** - Espectros de absorção e fotoluminescência (excitação: 635 nm) dos filmes de ITIC processados por o-DCB e o-MA.

Ao comparar os perfis de absorção em diferentes solventes, o primeiro pico (~630 nm) possui maior intensidade para o o-MA, sugerindo alguma organização molecular diferente ao alterar o solvente. A fotoluminescência dos filmes de ITIC, quando excitados em 635 nm, exibe no espectro um pico bem definido (~750 nm) e a presença de um ombro menos energético (~850 nm). A alteração no solvente para o processamento dos filmes de ITIC não mostrou mudança significativa no espectro emissão.

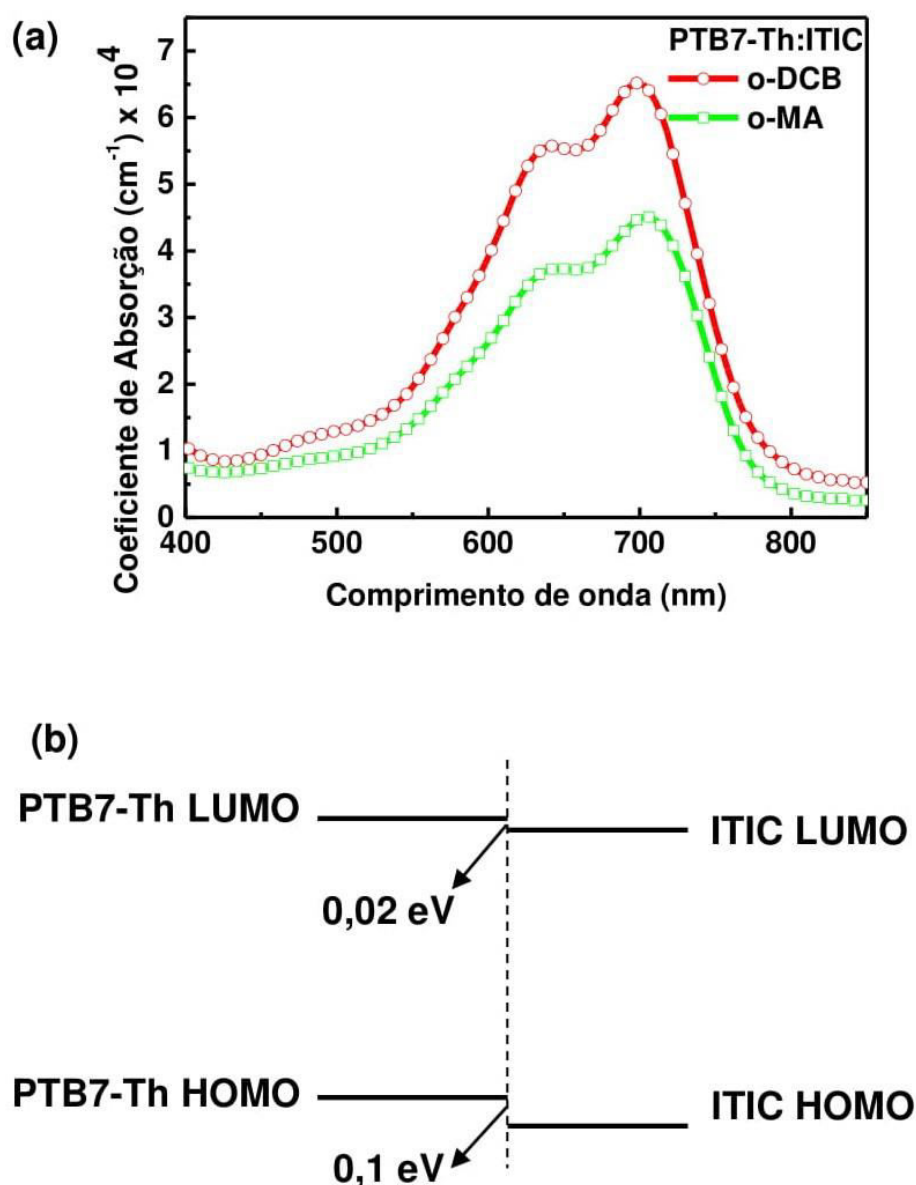
O valor de energia de banda proibida pode ser estimado do ponto de encontro entre os espectros normalizados de absorção e fotoluminescência [50]. A **Figura 5.3** apresenta os valores da energia de banda proibida obtidos para o PTB7-Th e ITIC em o-MA e o-DCB. Observa-se nenhuma diferença significativa entre as energias de banda proibida do polímero e do ITIC.



**Figura 5.3** - Espectros de absorção e fotoluminescência normalizados dos filmes de PTB7-Th e ITIC processados por ((a) e (c)) o-MA e ((b) e (d)) o-DCB.

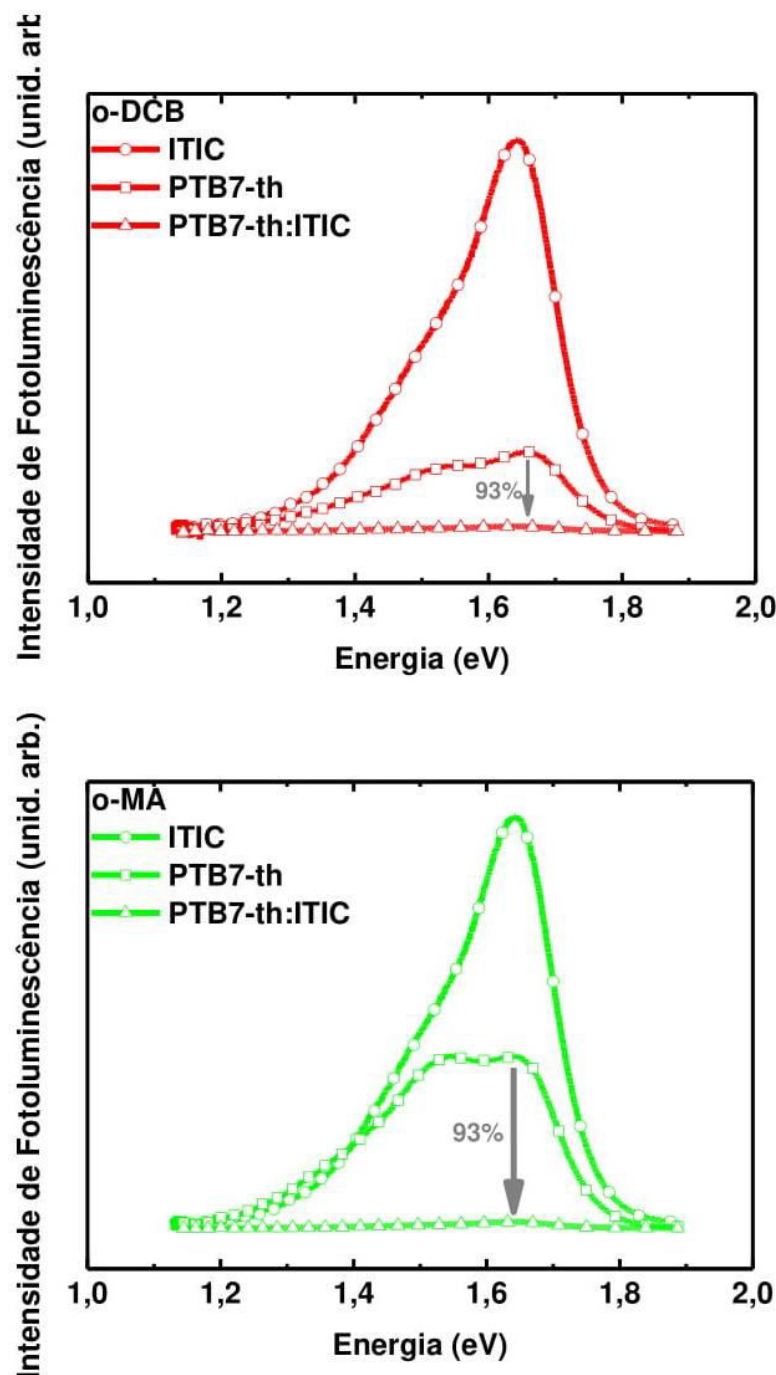
Conforme mostra a **Figura 5.4**, a heterojunção entre o polímero e a molécula (PTB7-Th:ITIC) apresenta espectro de absorção similar aos materiais isolados, uma vez que tanto o PTB7-Th quanto o ITIC absorvem na mesma região. O coeficiente de absorção é claramente maior para os filmes processados por o-DCB, reforçando a hipótese da redução da densidade no filme de o-MA.

A interface entre o material doador de elétrons (PTB7-Th) e o aceitador (ITIC) deve possuir características necessárias para promover a dissociação do éxciton criado tanto no polímero quanto na molécula. Por muitos anos acreditou-se que a diferença entre os níveis de energia LUMO do aceitador e do doador deveria ser no mínimo de 0,3 eV para proporcionar a dissociação do elétron[167]. A heterojunção entre o PTB7-Th e o ITIC apresenta a diferença entre os níveis de HOMO e LUMO de 0,1 eV e 0,02 eV, respectivamente (**Figura 5.4**).



**Figura 5.4** - (a) Coeficiente de absorção dos filmes de PTB7-Th:ITIC com proporção de 1:1.3. Os filmes foram processados por o-DCB e o-MA. (b) Esquema representativo dos níveis de energia HOMO e LUMO do material doador de elétrons, PTB7-Th, e do aceitador baseado em não fulereno, ITIC. As setas representam a diferença energética entre os materiais (os níveis de energia dos polímero e da molécula foram extraídos das referências [163] e [115], respectivamente).

Para investigar a eficiência na dissociação do éxciton na interface do filme de PTB7-Th:ITIC, medidas de fotoluminescência foram empregadas. A redução na emissão dos espectros de fotoluminescência da mistura comparado à emissão dos materiais isolados, indica a eficiência na transferência de cargas na interface doadora/aceitadora [58]. Na **Figura 5.5** são apresentados os espectros de fotoluminescência dos filmes de PTB7-Th:ITIC processados por o-DCB.



**Figura 5.5** - Espectro de fotoluminescência dos filmes (exc. 635 nm) de PTB7-Th:ITIC (1:1.3) processados por meio dos solventes (a) o-DCB e (b) o-Ma. Em cada gráfico, é feita a comparação com a fotoluminescência dos materiais isolados. A emissão do ITIC é similar em ambos os solventes, por isso, a análise da extinção da fotoluminescência é feita comparando as emissões do PTB7-Th.

Para avaliar a eficiência na dissociação, a emissão deve ser comparada aos resultados dos materiais isolados. Mesmo apresentando pequena diferença energética entre os respectivos níveis HOMO e LUMO do aceitador e do doador, a mistura de PTB7-Th:ITIC é altamente eficiente na dissociação do éxciton. Comparado com a fotoemissão do polímero, houve uma extinção de 93% da intensidade de fotoluminescência com a inclusão das



moléculas de ITIC no filme. Essa extinção na fotoluminescência é fundamental para que se possa confeccionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes.

Os espectros de fotoluminescência dos filmes processados pelo solvente ecológico, o-MA, são exibidos na **Figura 5.5**. Como a intensidade de emissão do ITIC em diferentes solventes é similar, a comparação da eficiência de dissociação entre os solventes é analisada em função da emissão do polímero. Assim como no filme de o-DCB, o filme de PTB7-Th:ITIC em o-MA apresentou uma redução significativa em comparação aos materiais isolados. Entretanto, o maior decréscimo (96%) é observado no solvente ecológico. Uma das possíveis explicações para essa tendência é: as cadeias poliméricas apresentam mais espaço livre no solvente ecológico – resultado das observações realizadas nos espectros de absorção e fotoluminescência dos materiais isolados –, permitindo que o ITIC migre para o interior do PTB7-Th durante a formação do filme. Essa performance sugere uma maior área de contato entre os materiais doadores e aceptores quando o filme é processado por o-MA, indicando que a probabilidade de dissociação do éxciton naquele filme é maior que quando o solvente halogenado é usado. Um esboço representativo da diferença morfológica é apresentado na **Figura 5.6**.



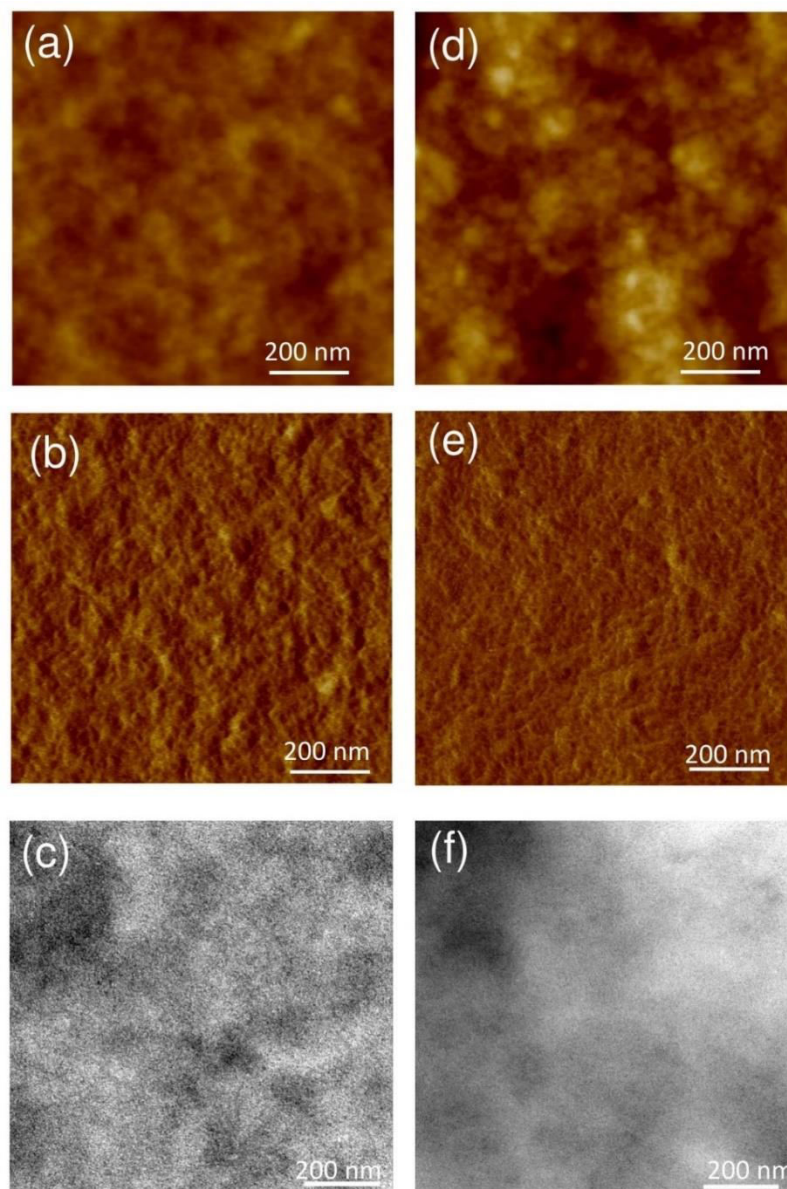
**Figura 5.6** - Figura ilustrativa da diferença morfológica dos filmes de PTB7-Th:ITIC processados por (a) o-DCB e (b) o-MA. O solvente ecológico apresenta menor densidade polimérica. Dessa maneira, a distância entre as cadeias do polímero é maior no o-MA, permitindo a migração da molécula de ITIC para regiões que não eram possíveis em filmes de o-DCB.

### 5.1.2 Propriedades Morfológicas dos Filmes de PTB7-Th:ITIC

Para investigar a miscibilidade dos filmes, foram obtidas imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície das amostras de PTB7-Th:ITIC, depositadas sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram processados pelos solventes o-DCB e o-MA, e as imagens em contraste de altura e em fase foram obtidas simultaneamente.

Em ambos os filmes, nenhuma formação de cristais é observada. A topografia em altura apresenta imagem com aspecto homogêneo, **Figura 5.7**, com algumas regiões um pouco mais altas no filme de o-MA resultando em uma rugosidade um pouco maior que do o-

DCB. Entretanto, as imagens de fase, **Figura 5.7**, apresentam claramente a menor separação de fase para o filme de o-MA.



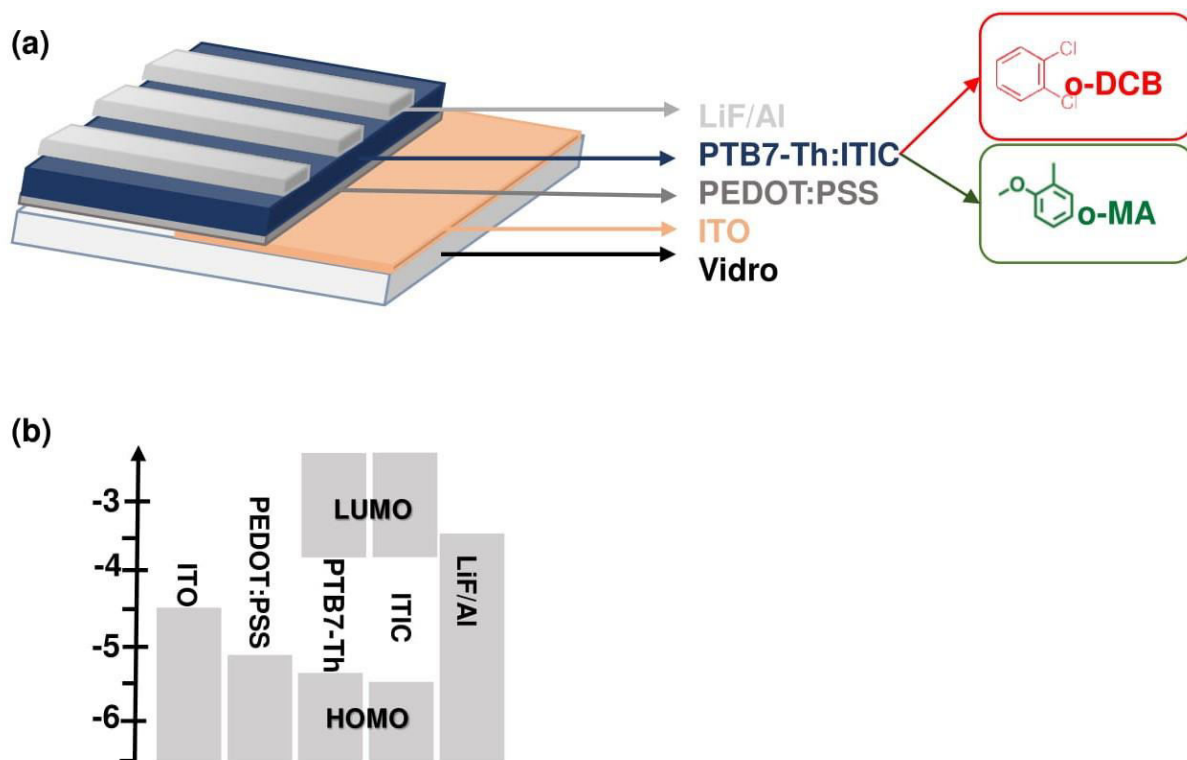
**Figura 5.7** – Microscopia de força atômica dos filmes de PTB7-Th:ITIC (1:1.3): topologia em contraste de altura e de fase das superfícies dos filmes preparados por o-DCB ((a) and (b)) topologia em contraste de altura (escala em z 30 nm) e de fase das superfícies (escala em z 20 °) dos filmes preparados por o-MA ((d) and (e)). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do volume dos filmes de PTB7-Th:ITIC (1:1.3) preparados com o-DCB (c) e o-MA (f).

A morfologia em volume foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados, apresentados na **Figura 5.7**, corroboram com os obtidos nas imagens de superfície, mostrando que no filme de o-DCB existem agregados de mesma espécie, o que indica menor área de contato entre o polímero e a molécula aceitadora para esse solvente. Os resultados de morfologia confirmam o resultado obtido por meio da fotoluminescência, em que, a camada ativa processada por o-MA exibe uma melhor morfologia para dissociação do éxciton.

### 5.1.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Baseados em não Fulerenos

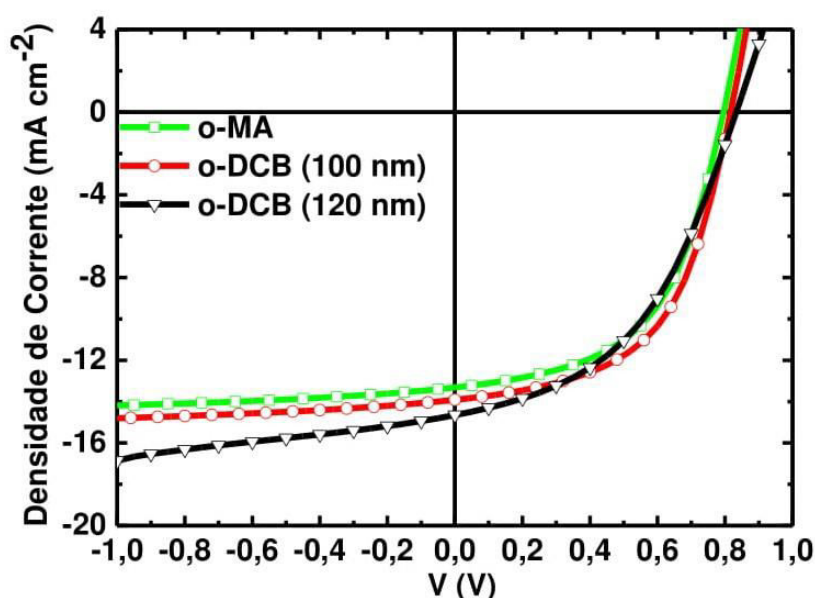
A heterojunção em volume de PTB7-Th:ITIC resulta em uma eficiência de 6,80% em soluções processadas por o-DCB na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/PDIN/Al [115]. Uma solução binária de Tolueno e DPE (difenileter), para processar os filmes de PTB7-Th:ITIC, reporta uma eficiência de 7,09% na estrutura ITO/ZnO/PTB7-Th:ITIC/MoO<sub>3</sub>/Ag [168]. Mesmo o tolueno sendo um solvente hidrocarboneto sem a presença de átomos da classe dos halogênios, o nível de toxicidade ainda é alto, inviabilizando sua aplicação em larga escala.

Foram fabricadas então células solares orgânicas, com estrutura convencional, baseadas em um ânodo composto por ITO modificado por uma camada de PEDOT:PSS e um cátodo de LiF/Al. Um esquema ilustrando a estrutura do dispositivo é apresentado na **Figura 5.8**. O efeito do solvente, o-MA e o-DCB, foi investigado no filme da camada ativa fotossensível à luz (PTB7-Th:ITIC, proporção de 1:1,3). Os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados por medidas de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas J – V) sob iluminação de AM 1,5G (em 100 mW cm<sup>-2</sup>).



**Figura 5.8** - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. (B) Diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo.

A **Figura 5.9** apresenta a caracterização J – V do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada ativa processada por o-MA e o-DCB. Os parâmetros fotovoltaicos que correspondem às curvas J – V estão organizados na **Tabela 5-1**. O dispositivo processado – sem auxílio de tratamentos adicionais – pelo solvente ecológico, o-MA, exibiu a eficiência de conversão de potência próxima a 6%. Com espessura da camada ativa de 120 nm, ele apresenta a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) igual a 13,31  $\text{mA cm}^{-2}$ , a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,79 V e fator de preenchimento de 53,7%, resultando em uma eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) de 5,69%. Este resultado é a melhor performance reportada na literatura usando o anisol como único solvente em uma célula solar orgânica baseada em não fulereno.



**Figura 5.9** - Curvas características (J - V) sob iluminação AM 1,5G de  $100\text{mW cm}^{-2}$  dos dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

**Tabela 5-1** – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

Dispositivo	Espessura (nm)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{sh}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\eta$ (%)
o-MA	120±5	13,31	0,79	53,7	14	625	5,69
o-DCB	100±5	13,91	0,82	54,7	13	666	6,21
o-DCB	120±5	14,65	0,83	45,7	21	333	5,58

A performance do dispositivo de o-MA é comparável ao melhor resultado do dispositivo processado pelo solvente halogenado, o-DCB ( $J_{SC} = 13,91 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{OC} = 0,82 \text{ V}$ , FF 54,7%,  $\eta = 6,21\%$  com espessura de 100 nm).

Considerando a mesma espessura (120 nm), observa-se que o dispositivo de o-DCB apresenta  $\eta = 5,58\%$ ,  $V_{OC} = 0,83 \text{ V}$ ,  $J_{SC} = 14,65 \text{ mA cm}^{-2}$  e fator de preenchimento = 45,7%. Ressalta-se que, mesmo com maiores valores de  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$ , o o-DCB (120 nm) apresenta menor fator de preenchimento, o que causa o decréscimo na eficiência de conversão de potência. Desse modo, na comparação dos dispositivos com a mesma espessura (120 nm), mesmo com menores valores de  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$ , a eficiência de conversão de potência do o-MA apresentou-se um pouco acima que a do o-DCB. Note que o menor coeficiente de absorção nos filmes de o-MA induziu uma pequena queda nos valores da densidade de corrente. Entretanto, a dependência da fotocorrente com a tensão, na condição próxima à região de curto circuito, é baixa para o o-MA. Baseado no diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico, conforme discutido no capítulo de fundamentação teórica, é possível calcular os valores das resistências em série ( $R_S$ ) e em paralelo ( $R_{SH}$ ) dos dispositivos estudados (**Tabela 5-1**). Uma maior resistência em paralelo é observada para os filmes de o-MA ( $625 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ ), comparados aos filmes de o-DCB ( $333 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ ) com a mesma espessura. Estudos apontam a relação entre os valores da resistência de paralelo com as perdas por processos de recombinações [169]. Dessa maneira, no filme de o-DCB (120 nm) há um número maior de recombinações, ocasionando a queda no fator de preenchimento.

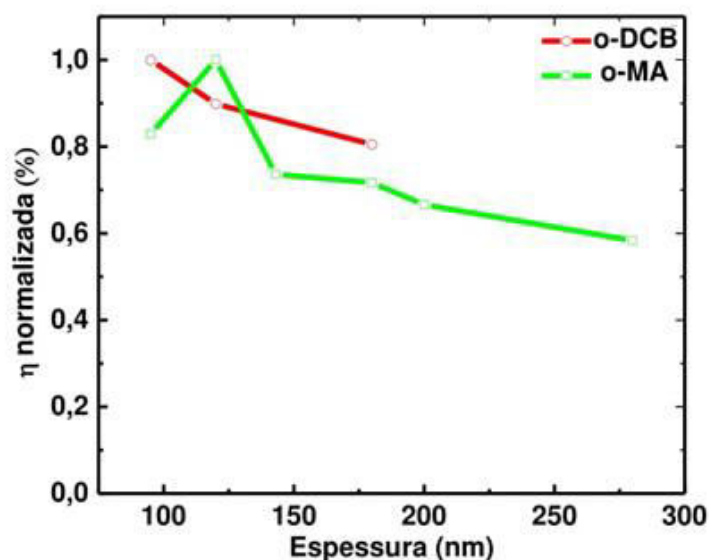
A **Tabela 5-2** apresenta os valores médios, juntamente com o desvio padrão da média, referente a dez amostras. Observa-se que os parâmetros fotovoltaicos, de ambos os solventes, apresentam coerência com a média, sendo assim, os dispositivos apresentam reprodutibilidade.

**Tabela 5-2** – Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

Dispositivo	Espessura (nm)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>o-MA</b>	120±5	12,88±0,90	0,79±0,01	50,2±2,0	5,13±0,50
<b>o-DCB</b>	100±5	13,03±1,00	0,82±0,01	53,5±1,0	5,74±0,40
<b>o-DCB</b>	120±5	14,2±1,00	0,83±0,01	43,1±2,0	5,02±0,50

Mesmo que os dispositivos de o-MA e o-DCB sejam compostos pelo mesmo material doador e aceitador de elétrons (PTB7-Th:ITIC), a melhor performance fotovoltaica é

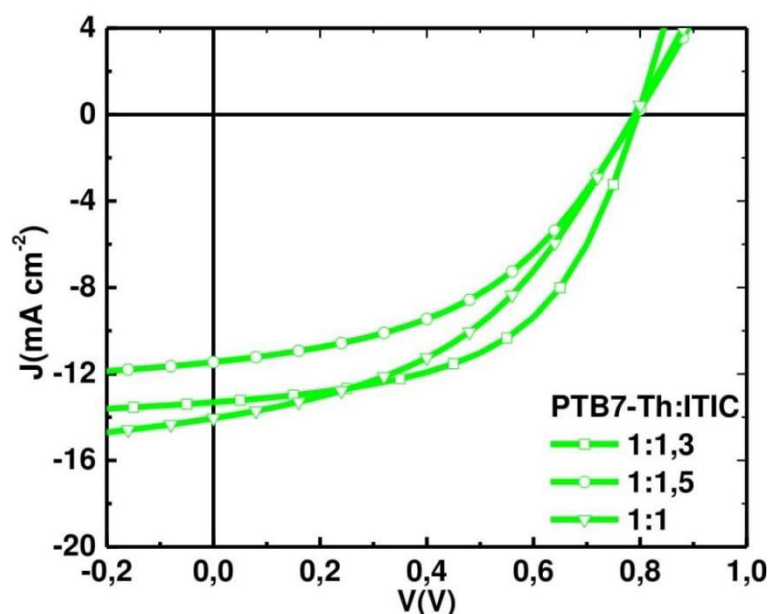
observada em filmes com diferentes espessuras (120 nm para o ecológico e 100 nm para o halogenado). Filmes com outros valores de espessura foram investigados. Os resultados da eficiência de conversão de potência em função da espessura do filme de PTB7-Th:ITIC, quando processado por diferentes solventes, é apresentado na **Figura 5.10**.



**Figura 5.10** – Eficiência de conversão de potência normalizada em função da espessura da camada de PTB7-Th:ITIC

Conforme reportado [115], a melhor proporção entre o PTB7-Th e o ITIC é 1:1,3 em filmes de o-DCB. Para investigar se a mesma tendência é observada em o-MA, as proporções de 1:1; 1:1,3 e 1:1,5 foram analisadas. As curvas J-V sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  são apresentadas na **Figura 5.11** e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir dessas curvas estão organizados na **Tabela 6**. O dispositivo feito com a proporção de 1:1,3 de PTB7-Th:ITIC apresentou maior eficiência.





**Figura 5.11** - Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G de  $100\text{mW cm}^{-2}$  dos dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelo solvente o-MA em diferentes proporções (D:A).

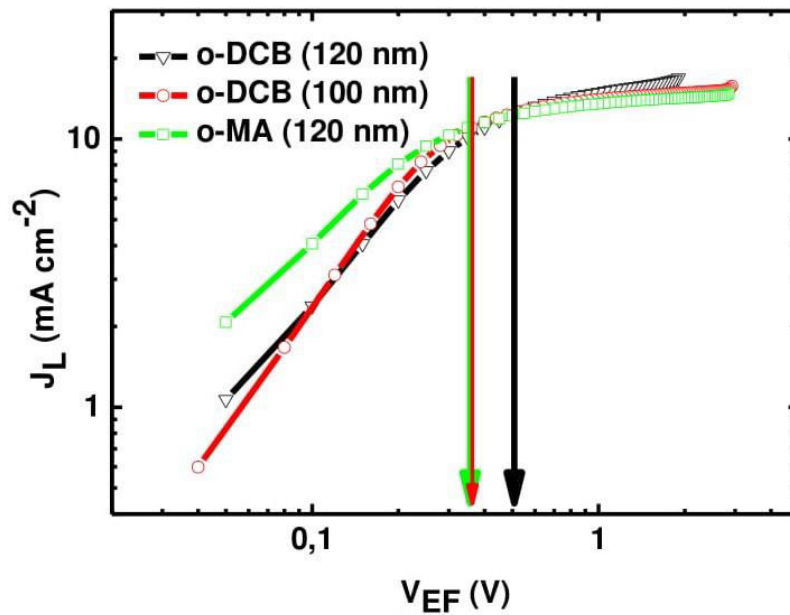
**Tabela 5-3** – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelo solvente o-MA em diferentes proporções (D:A).

Dispositivo	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
1:1,5	11,05	0,79	50,0	4,38
1:1,3	13,31	0,79	53,7	5,69
1:1	14,05	0,79	44,0	4,83

Para investigar a eficiência na dissociação do éxciton e coleta da carga nos dispositivos de PTB7-Th:ITIC em diferentes solventes, a **Figura 5.12** apresenta o gráfico da densidade de fotocorrente ( $J_L$ ) em função da tensão efetiva ( $V_{EF}$ ) no dispositivo. Seguindo um procedimento estabelecido em [170–174], a  $J_L$  é definida como a diferença entre a densidade de corrente sobre iluminação e na ausência de luz, e  $V_{EF} = V_0 - V_a$ , em que  $V_0$  é a tensão quando a  $J_L$  é zero e o  $V_a$  é tensão aplicada no dispositivo. Em uma região onde a tensão reversa é alta, a fotocorrente na **Figura 5.12** é saturada em ambos os dispositivos. No ponto em que isso acontece, todos os pares elétron-buraco são dissociados e coletados em seus respectivos eletrodos, e não há recombinação bimolecular entre eles [173]. Nesse caso, o comprimento de deriva do elétron e do buraco, expresso pela **Equação 47**, é igual ou maior que a espessura da amostra [57].

$$l = \mu_{e(b)} \tau_{e(b)} E, \quad (47)$$

onde  $\mu_{e(b)}$  é a mobilidade dos portadores de carga,  $\tau_{e(b)}$  é o tempo de vida das cargas livres e  $E$  é o campo elétrico no dispositivo. É claramente observado que, (considerando a mesma espessura) a tensão de saturação é menor para o dispositivo feito com o-MA que para feito com o-DCB. Assim, como  $E$  é equivalente para ambos os dispositivos, o balanço das cargas livres é diferente em diferentes solventes.



**Figura 5.12** - Curvas características da densidade de fotocorrente em função da tensão efetiva ( $J_L - V_{EF}$ ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

Com o objetivo de compreender a performance do dispositivo em diferentes solventes, a taxa máxima de geração de éxciton do dispositivo, descrita por  $G_{MAX}$ , foi avaliada. O valor de  $G_{MAX}$  pode ser calculado usando a **Equação**:

$$J_{sat} = qLG_{max}, \quad (48)$$

com  $J_{SAT}$  sendo a densidade de fotocorrente saturada,  $q$  a carga elementar e  $L$  a espessura da camada ativa [168]. O valor da fotocorrente saturada é limitada pela quantidade de fluxo de fótons incidentes e absorvidos. Assim, a taxa de geração de éxciton e a densidade de fotocorrente saturada do o-DCB são aproximadamente 30% maior que os valores para o-MA. Uma vez que  $G_{MAX}$  depende diretamente da quantidade de fótons absorvidos, esse resultado



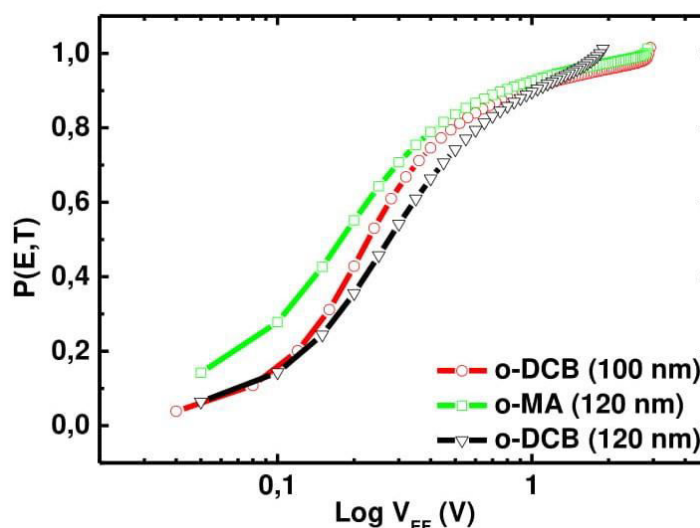
pode ser atribuído ao maior coeficiente de absorção da blenda de PTB7-TH:ITIC quando processado por o-DCB.

Uma vez que os éxcitons fotogerados são dissociados em cargas livres na interface entre o material doador e aceitador, a probabilidade de dissociação do éxciton e coleta das cargas pelos eletrodos ( $P(E,T)$  – que é a probabilidade que um elétron e um buraco gerado na temperatura  $T$  e campo elétrico  $E$  irá escapar de recombinações) pode ser calculada usando a **Equação 49**.

$$J_{ph} = qG_{max}P(E, T)L \quad (49)$$

A  $P(E,T)$  é representada em termos da tensão efetiva,  $V_{EF}$ , na **Figura 5.13**. Na condição de curto circuito ( $\sim 0,6$  V), a fotocorrente é 92%, 87% e 90% da densidade de corrente saturada para os dispositivos de o-MA (120 nm), o-DCB (120 nm) e o-DCB (100 nm), respectivamente. Além do mais, na região de baixa tensão efetiva ( $V_{EF} < 0,3$  V) há uma grande diferença na curva  $J_{PH}-V_{EF}$  entre os dispositivos processados por o-MA e o-DCB. Desde que a  $P(E,T)$  basicamente depende da eficiência na dissociação éxciton e coleta da carga, um decréscimo pode ser tanto uma redução na eficiência de dissociação quanto na eficiência de coleta de carga. É claramente observado que, para baixos valores de  $V_{EF}$ , o-MA eficientemente dissocia e coleta mais portadores de cargas que os filmes processados por o-DCB, sugerindo uma comparável  $J_{SC}$  mesmo com a redução no coeficiente de absorção.

Conforme observado por meio das medidas ópticas, uma melhor dissociação do éxciton é observada nos filmes de o-MA comparado ao o-DCB. Esse resultado foi atribuído a maior área de contato entre o doador e o aceitador, provocado pela redução na densidade polimérica quando o PTB7-Th é processado pelo solvente ecológico. Pelas respostas fotovoltaicas dos dispositivos, a eficiência de conversão de potência é comparável entre os dois solventes (mesmo com a queda no coeficiente de absorção). Além do mais, as caracterizações elétricas mostram que a probabilidade de dissociação e coleta de cargas ( $P(E,T)$ ) é maior no o-MA. Para saber se a maior probabilidade  $P(E,T)$  é resultado exclusivo da melhor dissociação do éxciton nos filmes processados pelo solvente ecológico, as medidas de mobilidade dos portadores de carga foram investigadas.



**Figura 5.13** – Curvas da probabilidade de dissociação e coleta da carga ( $P(E,T)$ ) em função do potencial efetivo ( $V_{EF}$ ) no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

Para obter os valores de mobilidade de elétrons e buracos nos filmes de PTB7-Th:ITIC em diferentes solventes, foi utilizado o modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) seguindo a Lei de Mott-Gurney:

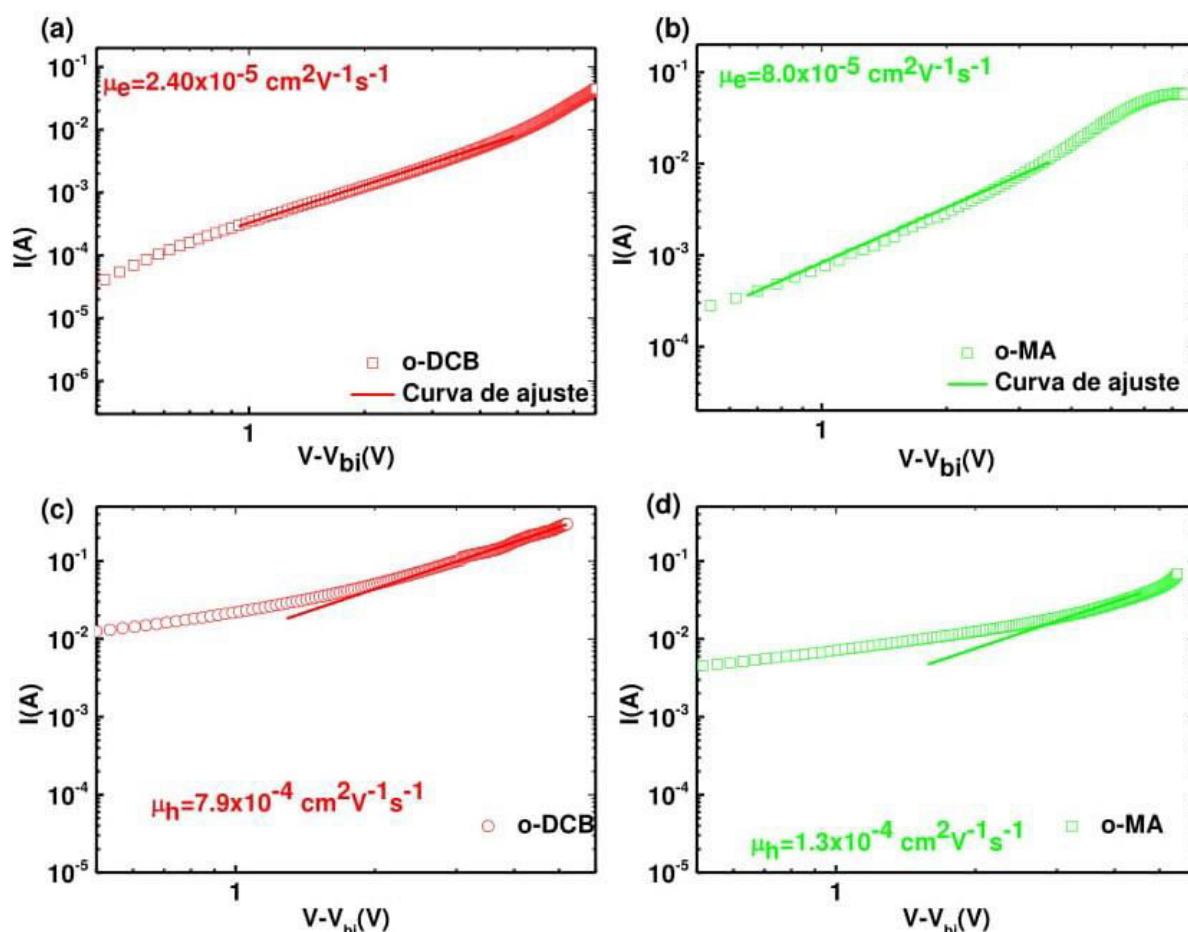
$$J = 9\epsilon\epsilon_0 \frac{\mu V^2}{8d^3} \quad (50)$$

com  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  sendo a permissividade relativa e do vácuo, respectivamente,  $d$  a espessura da blenda e  $V = V_a - V_{bi}$ , com  $V_{bi}$  equivalente ao potencial de *built-in*.

Para dispositivos de um único portador, a estrutura ITO/PEIE/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al foi empregada para estimar a mobilidade de elétrons. A **Figura 5.14** apresenta os dados experimentais da curva J-V na ausência de luz dos dispositivos de apenas elétrons do filme de PTB7-Th:ITIC em diferentes solventes. Nas regiões acima de 1 V, J tem uma dependência com  $V^2$ , caracterizando o regime de carga espacial. Utilizando a Lei de Mott-Gurney, as mobilidades de  $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $8,0 \times 10^{-5} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , para elétrons, foram deduzidas em filmes de o-DCB e o-MA, respectivamente.

Para estimar as mobilidades de buracos, a estrutura do dispositivo foi ITO/PEDOT:PSS/PTB7-TH:ITIC/MoO<sub>3</sub>/Al, resultando em mobilidades de  $7,9 \times 10^{-4} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $1,34 \times 10^{-4} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o-DCB e o-MA, respectivamente. As curvas J – V dos dispositivos de apenas buracos, bem como o ajuste da equação nas curvas, estão representados na **Figura 5.14**. Um transporte de carga mais balanceado (razão entre a mobilidade dos portadores de carga é mais próxima de 1) pode ser alcançado quando o-MA é usado como solvente. Este resultado pode explicar a razão do fator de preenchimento do o-MA ser maior

que do o-DCB (120 nm) e comparável ao valor de o-DCB com 100 nm, mesmo apresentando maior espessura. Desse modo, a maior probabilidade  $P(E,T)$  nos dispositivos de o-MA deve-se tanto para a maior dissociação dos éxcitons quanto para a melhor coleta de cargas.



**Figura 5.14** – Curvas ( $J - V$ ) em escala log-log medidas na ausência de luz dos dispositivos (a) de apenas elétrons com a camada PTB7-Th:ITIC processada por o-DCB e (b) o-MA. (c) Dispositivos de apenas buracos com a camada PTB7-Th:ITIC processada por o-DCB e (d) o-MA.

#### 5.1.4 Perdas no $V_{oc}$ Pela Formação dos Estados Interfaciais

Os filmes processados pelo solvente ecológico apresentaram uma maior área de contato entre o doador e o aceitador devido ao maior espaço livre da interação entre o PTB7-Th e o solvente. Esse resultado foi confirmado por medidas ópticas, morfológicas e elétricas. A maior dissociação do éxciton e o melhor balanceamento no transporte de cargas nos filmes de o-MA resultou em uma densidade de corrente comparável aos filmes de o-DCB. Entretanto, o  $V_{oc}$  do filme de PTB7-Th:ITIC em o-MA é menor que em o-DCB, limitando o aumento da eficiência do dispositivo. Para analisar essa tendência, uma vez que isso também é reportado em outros sistemas – maiores valores de  $V_{oc}$  são observados em filmes processados por solventes halogenados em comparação aos solventes ambientalmente

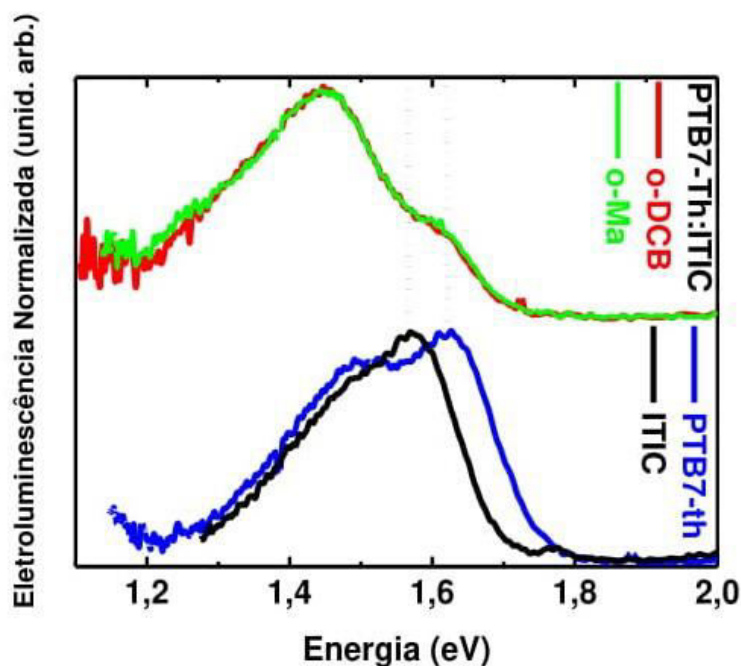
amigáveis –, a perda de tensão de circuito aberto foi examinada por medidas das propriedades relacionadas à interação interfacial entre o doador e o aceitador.

Foi provado que as interações na interface entre os materiais doadores e aceptadores tem uma função importante na operação do dispositivo. Como comentado na revisão da literatura, os éxcitons de estados de transferência de carga (CT) são fracamente ligados na interface doadora/aceitadora. Esses estados podem ser populados por transferência de carga fotoinduzida, após a excitação do doador ou do aceitador, ou pela absorção direta de fótons com energia menores que a energia de banda proibida dos materiais (energia da banda CT). Em células solares binárias (um material doador e um material aceitador), a diferença de energia entre o estado excitado CT (completamente relaxado) e o estado fundamental da blenda é definido como a energia do estado CT ( $E_{CT}$ ). A  $E_{CT}$  tem sido correlacionada aos valores de  $V_{oc}$ [65,67,123,175]. No sistema de heterojunção em volume, a expressão analítica do  $V_{oc}$  como uma função da  $E_{CT}$  é

$$V_{oc} = \frac{E_{CT}}{q} + \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc} h^3 c^2}{f q 2 \pi (E_{CT} - \lambda)} \right) + \frac{kT}{q} \ln(EQE_{EL}), \quad (51)$$

sendo  $K$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz,  $\lambda$  a energia de reorganização do sistema,  $EQE_{EL}$  a eficiência quântica externa de eletroluminescência. Na **Equação 51**,  $f$  é um fator que equivale a  $\eta N_{CT} 2df_{\sigma}$ , onde  $\eta$  é a eficiência na conversão de um fóton absorvido em um elétron,  $N_{CT}$  é a densidade de estados complexos (CT),  $d$  é a espessura e  $f_{\sigma}$  é a força da interação do doador e do aceitador. Por meio da **Equação 51** é claramente observado que menores valores de  $E_{CT}$  irão reduzir o  $V_{oc}$  do dispositivo.

Decaimentos radiativos dos éxcitons CT podem ser observados por medidas ópticas. Para um melhor resultado, as medidas de eletroluminescência (EL) são preferíveis[67]. Aplicando-se uma tensão direta no dispositivo fotovoltaico e medindo a emissão, a **Figura 5.15** apresenta os resultados da EL dos filmes dos materiais isolados, bem como, os resultados da blenda (1:1,3) em diferentes solventes. A EL do filme de PTB7-Th apresenta emissão entre 1,2 eV e 1,8 eV, com dois picos (1,5 eV e 1,6 eV) característicos. A molécula de ITIC tem emissão eletroluminescente na região entre 1,3 eV e 1,7 eV, com máximo em 1,55 eV. Ao analisar a emissão da mistura PTB7-Th:ITIC, observa-se o deslocamento para regiões de menor energia. O ombro observado em 1,60 eV é característico das emissões dos materiais isolados. Em regiões de menor energia ( $< 1,4$  eV) o espectro de EL da heterojunção é resultado da emissão dos estados interfaciais[175].



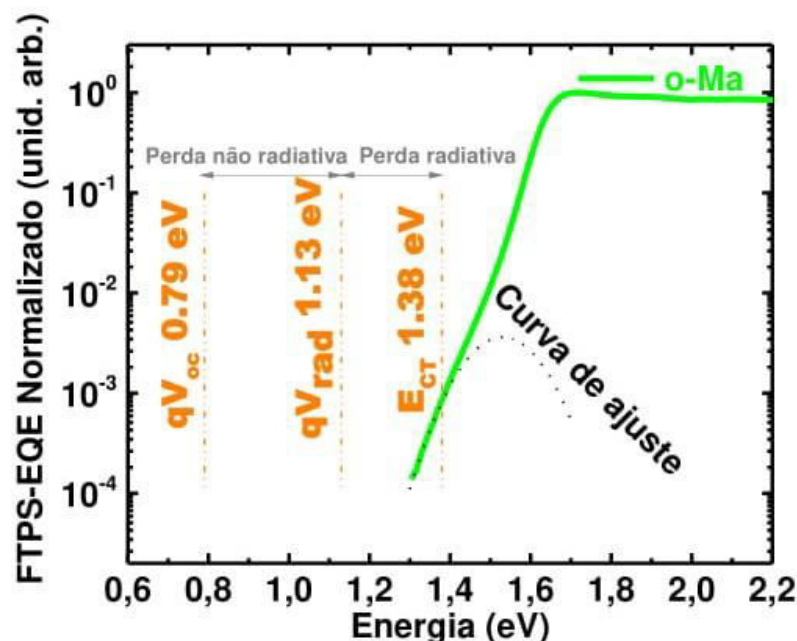
**Figura 5.15** – Espectros de eletroluminescência dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. Os espectros de eletroluminescência dos dispositivos com filmes dos materiais isolados são apresentados para mostrar o deslocamento da eletroluminescência devido a formação dos estados interfaciais.

Com o intuito de confirmar a veracidade da teoria apresentada na **Equação 51** [65] para o sistema de heterojunção em volume de aceitadores não fulerenos processados por solvente ecológico, foi realizada a medida de absorção dos estados CT. Para isso, a técnica de Espectroscopia de Fotocorrente por Transformada de Fourier (FTPS-EQE) foi utilizada para medir a eficiência quântica externa de fotocorrente dos estados CT. Por causa da baixa intensidade de absorção desses estados, a técnica é altamente sensível e é utilizada para regiões de baixa energia. Assim, para maiores energias, a medida tradicional de Eficiência Quântica Externa fotovoltaica (EQE) é ajustada ao resultado de FTPS-EQE. Com base na teoria de Marcus para a absorção da seção transversal dos estados CT, a relação entre EQE e a energia dos CT é descrita pela **Equação 52**.

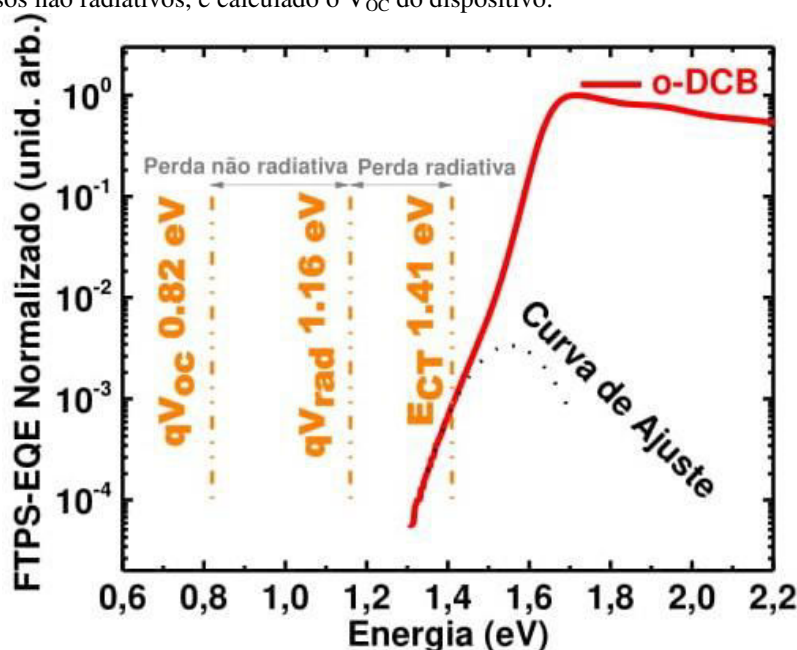
$$EQE = \frac{f}{E\sqrt{(4\pi\lambda kT)}} \exp\left(\frac{-(E_{CT}-\lambda-E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (52)$$

Assim, ajustando a **Equação 52** aos espectros de EQE, pode-se determinar precisamente  $E_{CT}$  e as perdas de energia ( $\Delta E$ ) no dispositivo fotovoltaico orgânico. O espectro de FTPS-EQE medido para a célula solar baseada em PTB7-Th:ITIC processada por o-MA e

o-DCB são representados na **Figura 5.16** e **Figura 5.17**, respectivamente. A  $E_{CT}$  é obtida pelo ajuste da parte de menor energia no espectro de EQE. O valor da  $E_{CT}$  do dispositivo de o-DCB (1,41 eV) é maior que o de o-MA (1,38 eV).



**Figura 5.16** – Eficiência quântica externa obtida pela técnica de FTPS-EQE do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada ativa processada pelo solvente ecológico, o-MA. A baixas energias ( $< 1,6$  eV), as transições pelos estados CT são dominantes. Por meio do ajuste da Equação 52 foi estimado o valor de  $E_{CT}$  (1,38 eV). As linhas verticais representam os valores de  $V_{OC}$  caso apenas perdas por processos radiativos ( $qV_{RAD}$ ) dominassem o dispositivo. Entretanto, esse caso não é real e, considerando as perdas por processos não radiativos, é calculado o  $V_{OC}$  do dispositivo.



**Figura 5.17** – Eficiência quântica externa obtida pela técnica de FTPS-EQE do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada ativa processada pelo solvente ecológico, o-DCB. A baixas energias ( $< 1,6$  eV), as transições pelos estados CT são dominantes. Por meio do ajuste da Equação 57 foi estimado o valor de  $E_{CT}$  (1,41 eV). As linhas verticais representam os valores de  $V_{OC}$  caso apenas perdas por processos radiativos ( $qV_{RAD}$ ) dominassem o dispositivo. Entretanto, esse caso não é real e, considerando as perdas por processos não radiativos, é calculado o  $V_{OC}$  do dispositivo.

A redução de energia pela formação dos estados interfaciais é determinada subtraindo o  $E_{CT}$  e a energia de excitação do doador (PTB7-Th). Essa diferença na interface é relacionada com a “força” para a dissociação do éxciton (*driving force*). Assim, para o o-DCB a perda foi de ~0,16 eV, e para o o-MA ~0,19 eV. Nota-se que a baixa diferença de níveis de energia do doador e do aceitador (**Figura 5.4b**) apresenta dispositivos altamente eficientes, e até mesmo menores valores (0,06 eV, por exemplo[175]) foram reportados, quebrando o que acreditava-se para a geração de carga (mínimo de 0,3 eV seria necessário[176]). Essa descoberta é um grande avanço para os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, uma vez que maiores valores de  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  podem ser reportados simultaneamente [64]. A perda de energia pela diferença entre a energia de banda proibida dos materiais isolados e  $E_{CT}$  é 0,03 eV maior para as células processadas pelo solvente ecológico, apontando uma maior interação D/A com o o-MA. Essa diferença nos valores da energia do CT está diretamente relacionada com a morfologia do filme. Entretanto, o aumento na perda de energia pelo CT pode ter auxiliado no aumento da eficiência de dissociação do éxciton.

#### 5.1.5 Perdas por Processos de Recombinações Radiativas e Não Radiativas

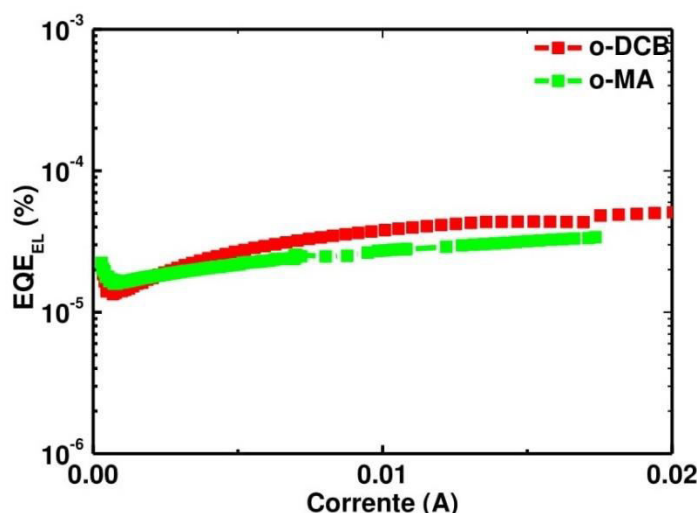
Através do ajuste dos estados CT usando a **Equação 51**, também foram determinados os parâmetros  $f$  e  $\lambda$ . Estes parâmetros são sumarizados na **Tabela 5-4** e estão relacionados com as recombinações radiativas dos portadores de carga, reduzindo os valores de  $V_{OC}$ . Usando o segundo termo da **Equação 51**, as perdas radiativas abaixo da energia de banda proibida equivalem a 0,248 eV e 0,249 eV para o o-DCB e o-MA, respectivamente. Nesse caso, a perda de energia é similar para ambos os solventes devido a dependência logarítmica com a densidade de estados CT. Então, é possível assumir que a perda de energia por recombinação radiativa é aproximadamente a mesma para filmes processados por solventes halogenados (o-DCB) e não halogenados (o-MA). Se o dispositivo apresentasse apenas recombinações radiativas dos portadores de carga, um maior valor de  $V_{OC}$  (1,16 eV) do PTB7-Th:ITIC em o-DCB seria observada em comparação ao o-MA (1,13 eV).

A influência do solvente nas perdas de  $V_{OC}$  por processos de recombinações não-radiativa foram quantificadas pela medida da eficiência quântica externa de eletroluminescência ( $EQE_{EL}$ ). A **Figura 5.18** mostra os resultados dos valores da  $EQE_{EL}$  do dispositivo fotovoltaico em função da corrente. Maior  $EQE_{EL}$  é obtido na célula solar de o-DCB em comparação ao o-MA. Isto resulta em uma menor perda por recombinações não radiativas quando o filme é processado pelo solvente halogenado. Para quantificar as perdas

por meios não radiativos, a  $E_{QE_{EL}}$  perto dos valores de circuito aberto é escolhida. Assim, para o o-DCB e o o-MA os valores são  $1,788 \times 10^{-6}$  e  $1,427 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Por meio do terceiro termo na **Equação 51**, as perdas de 0,342 eV e 0,341 eV foram calculadas para o o-DCB e o-MA, respectivamente.

**Tabela 5-4** - Parâmetros necessários para calcular as perdas de energia por processos radiativos e não radiativos.

Dispositivo	$qV_{oc}$ (eV)	$f$ (eV)	$E_{CT}$ (eV)	$\lambda$ (eV)	$E_{QE_{EL}}(\%)$
o-DCB	0,82	$1,1 \times 10^{-3}$	1,41	0,14	$1,788 \times 10^{-6}$
o-MA	0,79	$1,1 \times 10^{-3}$	1,38	0,15	$1,427 \times 10^{-6}$



**Figura 5.18** - Eficiência Quântica Externa de Eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB.

Como predito pela **Equação 51**, o  $V_{OC}$  pode ser calculado subtraindo as perdas por recombinações radiativas e não radiativas. Conforme apresentado nas **Figura 5.16** e **Figura 5.17**, para ambos sistemas, o  $V_{OC}$  obtido pelas curvas características sobre iluminação de 1 Sol e o  $V_{OC}$  deduzido são o mesmo (0,79 eV e 0,82 eV, para o o-DCB e o-MA, respectivamente). Embora maiores perdas podem ser observadas no dispositivo cuja heterojunção foi processada por meio do o-MA, o resultado demonstra a veracidade da teoria para quantificar as perdas de energia em células solares processadas por diferentes solventes. Finalmente, este resultado também mostra que a redução no  $V_{OC}$  da blenda de PTB7-Th:ITIC em o-MA é por consequência do baixo valor da energia dos estados CT, oriundo da diferença morfológica entre a interface doadora/aceitadora.

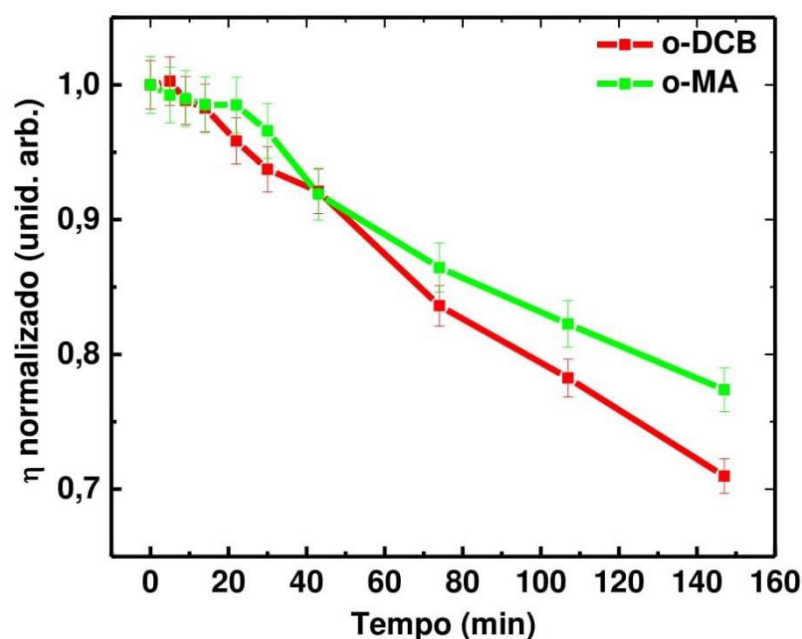


### 5.1.6 Estabilidade das Células Fotovoltaicas Orgânicas em Diferentes Solventes

Os componentes usados para formar o filme da camada ativa de células solares orgânicas são um dos responsáveis pela estabilidade do dispositivo. Do ponto de vista comercial, é necessário evitar (ou atrasar) o processo de degradação de dispositivos fotovoltaicos, em que cada camada do dispositivo apresenta característica intrínseca. Por meio dessa questão, a investigação da estabilidade é fundamental, mesmo que poucos estudos apresentem a relação dela com o solvente.

Para correlacionar a performance e a estabilidade dos dispositivos baseados na heterojunção de PTB7-Th:ITIC processados por meio de solventes halogenados e ecológicos, dois métodos foram avaliados: testes em condição ambiente, e dispositivos confeccionados fora da atmosfera de N<sub>2</sub>. Primeiramente, serão descritos os resultados dos dispositivos confeccionados dentro da atmosfera controlada e avaliados em condição ambiente.

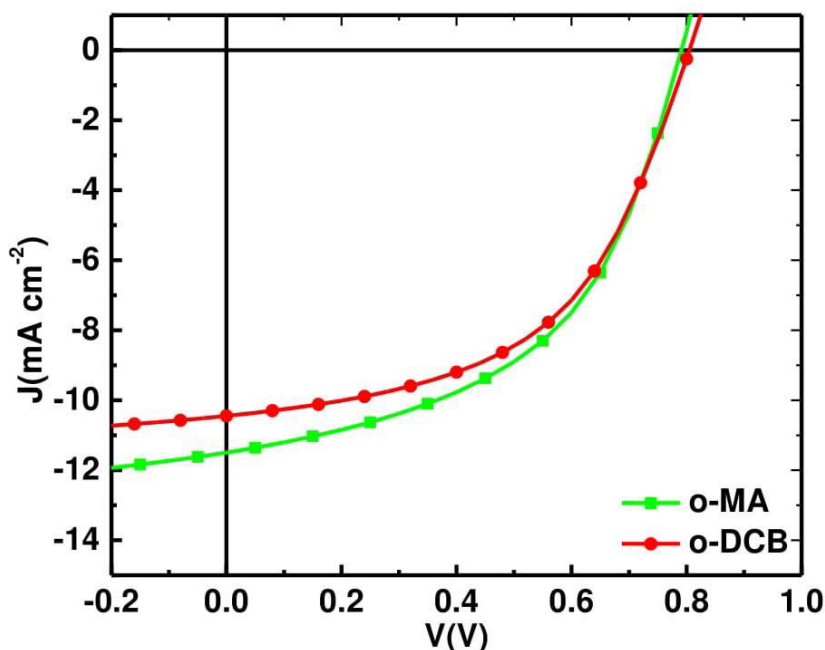
Seguindo o consenso padrão para avaliações de estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos no ar, ISOS-D-1[177], as amostras foram mantidas no escuro, em condição ambiente (temperatura ~17 °C) sem encapsulamento e avaliadas por duas horas e trinta minutos. A estabilidade foi analisada por medidas de J-V em condição ambiente e sob AM 1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) de iluminação. A **Figura 5.19** reporta a eficiência de conversão de potência como uma função do tempo de armazenamento. É observado que o dispositivo a queda na estabilidade é maior após 1 hora de medida. Nos primeiros minutos, ambas as amostras exibem um decréscimo similar comparado aos valores iniciais. Entretanto, após esse período o dispositivo feito com o-MA apresenta melhor estabilidade. A partir desse resultado, observa-se uma tendência entre o solvente utilizado e a estabilidade do dispositivo, sugerindo que os dispositivos com o-MA apresentam melhor estabilidade.



**Figura 5.19** - Avaliação da estabilidade da performance do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB. Os dispositivos foram feitos em atmosfera controlada e avaliados em condição ambiente, seguindo o protocolo ISOS-D-1.

Alguns estudos[178] apresentam resultados de estabilidade com a utilização de solventes aditivos (DIO), e fortemente relacionam o uso de átomos de iodo na composição química do solvente com o responsável pela queda na estabilidade. Resultados similares [158] com o uso de um único solvente não halogenado indicam que além de serem perigosos e caros, os solventes halogenados também auxiliam na redução da estabilidade dos dispositivos no ar. Isso destaca mais um benefício do uso de solventes ecológicos em células solares orgânicas.

Dispositivos confeccionados no ar foram testados para avaliar sua estabilidade. As amostras foram feitas seguindo a mesma estrutura (ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/Li/Al). Entretanto, a deposição da camada ativa foi feita em atmosfera ambiente. Após a formação do filme, os substratos foram conduzidos à evaporadora para deposição dos eletrodos. A **Figura 5.20** ilustra as curvas J-V sob iluminação de AM 1,5G dos dispositivos de PTB7-Th:ITIC em o-DCB e o-MA depositados em condição ambiente. Os respectivos parâmetros fotovoltaicos estão sumarizados na **Tabela 5-5** e os parâmetros médios entre dez amostras são apresentados na **Tabela 5-6**.



**Figura 5.20** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente.

Observa-se um decréscimo na  $J_{SC}$  e fator de preenchimentos em ambos os dispositivos quando comparados aos seus respectivos processados em atmosfera de  $N_2$ . Porém, as amostras fabricadas com o-MA reduziram apenas 13% dos valores da densidade de corrente enquanto que o-DCB 25%. Então provavelmente o maior  $J_{SC}$  para o o-MA nesse caso deve-se a menor degradação da camada ativa quando é usado o solvente ecológico.

**Tabela 5-5** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em volume ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente.

Dispositivo	Espessura (nm)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
o-MA	120±5	11.49	0.79	50.2	4,57
o-DCB	100±5	10.45	0.81	51.7	4,35

Como nenhum tratamento adicional é aplicado após a formação do filme, resquícios de solvente podem permanecer dentro da camada ativa, facilitando a degradação. A melhor performance dos dispositivos sugere que o filme da blenda de PTB7-Th:ITIC tem maior estabilidade no ar quando os materiais foram previamente diluídos em o-MA.

**Tabela 5-6** - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/LiF/Al com a camada fotossensível processada pelos solventes o-MA e o-DCB em atmosfera ambiente.

Dispositivo	Espessura (nm)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>o-MA</b>	120±5	10.24±1.00	0.79±0.01	50.5±0.8	4.21±0.30
<b>o-DCB</b>	100±5	10.01±0.40	0.80±0.01	51.4±0.2	4.19±0.10

### 5.1.7 Conclusões Parciais

Foram construídos dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados no copolímero PTB7-Th e no aceitador não fulereno ITIC processados pelo solvente ecológico, o-MA. A performance do dispositivo é comparável aos filmes processados por o-DCB, sugerindo que o solvente utilizado na indústria alimentícia pode ser aplicado na substituição do uso de solventes altamente tóxicos.

Os filmes processados pelo solvente ecológico apresentaram uma maior área de contato entre o doador e o aceitador devido ao maior espaço livre na interação entre o PTB7-Th e o solvente. Esse resultado foi confirmado por medidas ópticas, microscópicas e elétricas. A maior dissociação do éxciton e o melhor balanceamento entre as cargas nos filmes de o-MA, resultou em uma densidade de corrente comparável aos filmes de o-DCB. Entretanto, o  $V_{oc}$  do filme de PTB7-Th:ITIC em o-MA é menor que em o-DCB, limitando o aumento da eficiência do dispositivo.

As perdas de energia que resultaram na queda dos valores de  $V_{oc}$  foram avaliadas por meio das medidas dos estados de transferência de carga utilizando a técnica de FTPS-EQE. Foi observado que em filmes de o-MA a energia do estado CT é menor que em filmes de o-DCB. Essa redução nos valores de  $E_{CT}$  causou o menor valor de  $V_{oc}$ .

Foi investigado a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Tanto os dispositivos testados no ar quanto os processados em atmosfera ambiente apresentaram melhor performance para a camada ativa processada por o-MA.

A descoberta feita com esses resultados aponta que o o-MA é um solvente ecológico, que pode substituir os solventes tóxicos, em células solares baseadas em não fulerenos, e resultar em dispositivos com melhor estabilidade em atmosfera ambiente. Tanto o resultado obtido em atmosfera controlada quanto em atmosfera ambiente, são as melhores performances fotovoltaicas reportadas na literatura usando o anisol como único solvente em uma célula solar orgânica baseada em não fulereno. Além do mais, o estudo da quantificação das perdas

de energia em diferentes solventes, por meio da investigação dos estados de transferência de carga, é inédito. Os resultados apresentados nessa seção podem auxiliar no desenvolvimento de células solares orgânicas ecológicas.

## 5.2 Semicondutores Orgânicos Processados por Solventes Halogenados: Investigação do Terceiro Componente para Formar uma Célula Solar Orgânica Ternária

Conforme comentado no capítulo de fundamentação teórica, umas das estratégias para aumentar a eficiência de conversão de potência em células solares orgânicas é pela utilização de um material semiconductor complementar. O terceiro semiconductor pode ser tanto um material doador quanto um aceitador de elétrons. O principal objetivo para a utilização de mais um semiconductor é a ampliação do espectro de absorção. Desse modo, mais fótons serão absorvidos e possivelmente convertidos em carga elétrica. Entretanto, o terceiro componente também pode otimizar as propriedades de transporte e morfológicas, desse modo, apresentando melhor performance que as correspondentes células solares binárias (apenas um doador e um aceitador)[120]. Infelizmente, mesmo com uma vasta opção de semicondutores orgânicos, pouquíssimas combinações de materiais resultam em uma célula solar ternária com maior eficiência comparado ao sistema binário[179].

Essa seção de resultados traz uma investigação da combinação de materiais para compor o sistema de célula solar orgânica baseada em três semicondutores. Aqui, o terceiro componente utilizado foi uma porfirina (Zn(5BrTTP)) e um homopolímero (MDMO-PPV), ambos atuando como um doador de elétrons adicional à célula de PSiF-DBT e C<sub>70</sub>. Como essas combinações são novas na literatura, o estudo foi feito utilizando solventes halogenados. Foram investigadas as propriedades ópticas e morfológicas da combinação desses materiais com o polímero PSiF-DBT, e correlacionados com as propriedades elétricas obtidas por meio de um dispositivo de heterojunção em bicamada com o fulereno.

### 5.2.1 Porfirina e Copolímero

Nessa seção são apresentados os resultados envolvendo a interação entre a porfirina ZN(5BrTTp) e o copolímero PSiF-DBT. Aqui, os filmes foram processados por um solvente binário (combinação do solvente o-DCB com o aditivo DIO) e avaliados em função de diferentes tratamentos térmicos. Os detalhes experimentais são exibidos na seção de procedimentos experimentais da tese.

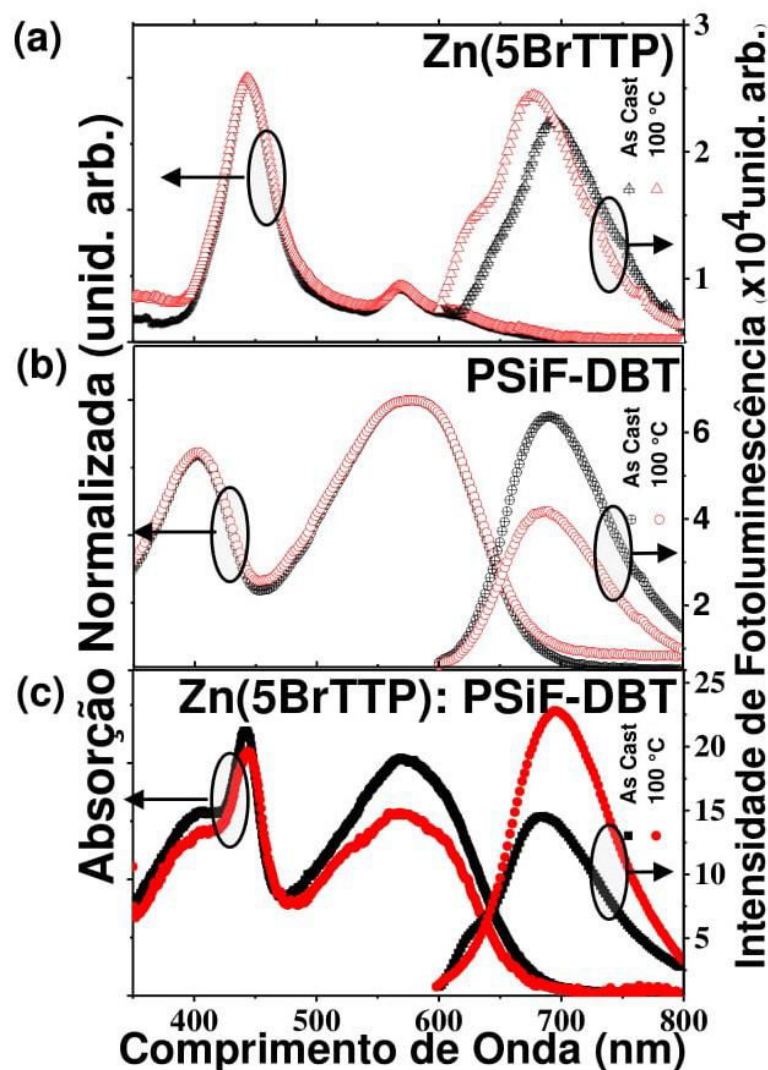
#### a. Propriedades Ópticas – Zn(5BrTTP):PSiF-DBT:

A molécula Zn(5BrTTP), pertence à classe das porfirinas e contém um átomo de zinco na base metálica e anéis de tiofeno com átomos de bromo na posição meso (conforme

apresentado na **Seção 3.7**). Com essa estrutura química, a porfirina assemelha-se às moléculas encontradas na natureza como, por exemplo a clorofila [103]. O espectro de absorção para filmes finos da porfirina, apresentado na **Figura 5.21**, exibe um pico em 440 nm, característicos da banda Soret, bem como picos menos intensos característicos das bandas Quiral em regiões de menor energia [104]. Devido ao estado excitado apresentar uma geometria diferente em relação ao fundamental, ao se excitar o filme na região de absorção da banda Soret, a emissão da porfirina apresenta um ombro em 640 nm e um pico de maior intensidade em 690 nm. Após o tratamento térmico à 100 °C, nenhuma mudança significativa é observada no espectro de absorção. No entanto, a emissão fotoluminescente apresenta uma maior intensidade e um deslocamento para regiões de maior energia (625 nm e 680 nm). Essa mudança sugere uma redução na formação de agregados após o tratamento térmico. Por exemplo, a presença de agregados em filmes de porfirina de base livre (sem o metal) apresenta deslocamento do pico de fotoluminescência para regiões de menor energia [180].

Um espectro de absorção amplo com dois picos bem definidos (**Figura 5.21**) é observado no filme do copolímero PSiF-DBT. O pico em 400 nm pode ser atribuído as transições  $\pi$ - $\pi^*$ , enquanto que o segundo, em 580 nm, é atribuído às transições de carga intramolecular (ICT – do inglês “*Internal Charge Transfer*”)[80,181,182]. A transição ICT ocorre entre as unidades doadora e aceitadora, tiofeno e benzotidiazol, respectivamente. Em contrapartida, a emissão é deslocada para o vermelho, com pico em 690 nm. Após o tratamento térmico a 100 °C, o espectro de absorção do copolímero não se altera. Entretanto, uma pequena redução na emissão é observada.

Embora o PSiF-DBT apresente um espectro de absorção amplo de 300 nm a 650 nm, uma região de baixa intensidade é observada. Essa região (aproximadamente em 450 nm) coincide com a região de absorção máxima da porfirina Zn(5BrTTP). Além do mais, parte do pico de emissão da porfirina se sobrepõe a região de absorção do PSiF-DBT (entre 600 nm e 700 nm). Nesse caso, Zn(5BrTTP) pode atuar como “hospedeiro” e PSiF-DBT como “convidado” em um sistema de transferência de energia.



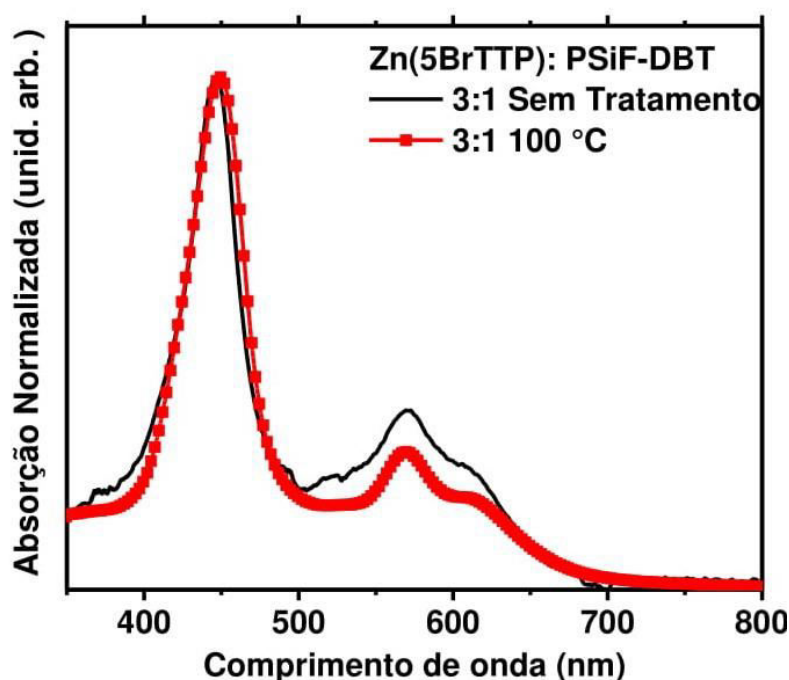
**Figura 5.21** – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C: Espectro de absorção normalizado e espectro da intensidade fotoluminescência (exc 440 nm) de (a) Zn(5BrTTP); (b) PSiF-DBT; e (c) Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3).

A **Figura 5.21** mostra os espectros de absorção e emissão do filme da mistura entre a porfirina e o copolímero (Zn(5BrTTP):PSiF-DBT) sem tratamento e após o tratamento a 100 °C. Considerando o filme sem tratamento, o perfil de absorção da mistura ajusta-se à soma dos espectros de absorção dos materiais isolados. Esse resultado indica que nenhuma transição adicional é observada após a inclusão da porfirina. Também pode ser observado que a presença da porfirina não altera as transições intramoleculares entre os componentes doadores e aceptores do PSiF-DBT.

Após o tratamento à 100 °C, uma pequena redução na absorção é observada, sendo mais intensa na região do polímero. A razão entre os picos de absorção do PSiF-DBT (400 nm e 580 nm) é 1,24 e 1,13 para o filme da mistura sem tratamento e após o tratamento, respectivamente. Assim, uma queda maior na intensidade do segundo pico é observada, levando a redução na interação entre os orbitais LUMO e HOMO da transição ICT[80]. Isso



sugere que, após o tratamento térmico, a porfirina pode estar mais próxima da cadeia polimérica. Esse fenômeno também pode ser observado quando há maior quantidade de porfirina no filme, por exemplo, no espectro de absorção do filme de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT na proporção 3:1 (**Figura 5.22**).



**Figura 5.22** – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C: Espectro de absorção normalizado de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT com maior quantidade de porfirina (3:1). O tratamento térmico reduziu a região de absorção do polímero (~580 nm) comparado ao máximo de absorção. Esse fenômeno pode ser consequência da aproximação da molécula à cadeia polimérica.

O espectro de fotoluminescência da mistura (sem tratamento) apresenta emissão de ambos materiais isolados, com pico em 680 nm (característico dos dois materiais) e um ombro em 625 nm (emissão da porfirina). Entretanto, quando o filme é tratado, o pico da porfirina desaparece. Há duas possíveis explicações para esse fenômeno: a primeira é que a quantidade de porfirina na mistura é menor que ela isolada. Consequentemente, a intensidade de emissão seria menor. Entretanto, esse pico é observado antes do tratamento e, como a mesma proporção é usada essa hipótese não é verdadeira. Outra possível explicação é que a queda na fotoluminescência da porfirina é resultado de uma transferência de energia não radiativa entre os cromóforos (porfirina e copolímero), o qual é favorecida após o tratamento térmico.

A taxa transferência de energia,  $k_{FRET}$  depende do tempo de vida do estado excitado do hospedeiro ( $\tau_0$ ), a distância entre os dipolos do hospedeiro e do convidado ( $r$ ), e raio de Förster ( $R_0$ ), conforme expresso na **Equação 53** [183].

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6. \quad (53)$$

O raio de Förster ( $R_0$ ) é a distância limite em que a emissão não radiativa e a radiativa tem a mesma probabilidade. A expressão que representa o  $R_0$  é:

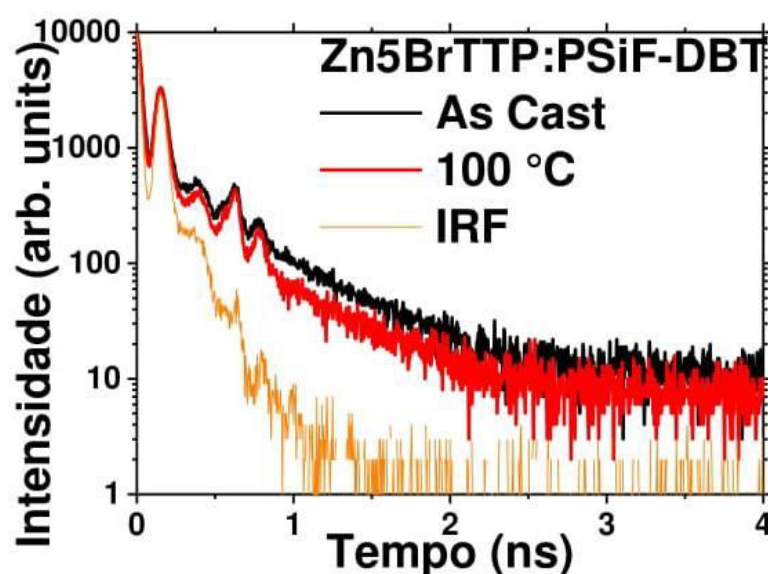
$$R_0 = 9,78 \times 10^2 \left[ \frac{k^2 Q_H}{n^4} \int F_H(\lambda) \varepsilon_C(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}}, \quad (54)$$

onde  $k$ ,  $Q_H$  e  $n$  são o fator de alinhamento entre o hospedeiro e o convidado, a eficiência quântica de fotoluminescência do hospedeiro, e o índice de refração do meio, respectivamente.  $F_H$  é o espectro de emissão do hospedeiro e  $\varepsilon_C$  é o coeficiente de extinção molar do convidado, o qual indica a sobreposição entre os orbitais necessária entre os cromóforos. A taxa de transferência de energia é inversamente proporcional a sexta potência da distância entre o convidado e o hospedeiro, e diretamente proporcional ao alinhamento entre os dipolos (intrinsecamente introduzido pelo  $R_0$ ). Alguns desses parâmetros podem estar mudando quando uma energia de reorganização é utilizado no sistema.

De acordo com a teoria desenvolvida por Förster[183] (FRET – transferência de energia ressonante do tipo Förster, do inglês “*Förster Resonance Energy Transfer*”), como a transferência apresenta um caminho alternativo de decaimento não radiativo para o hospedeiro, o hospedeiro apresenta um decréscimo no tempo de vida do estado excitado, à medida que a concentração de convidado aumenta. Análises por TCSPC (contagem de um foton correlacionado com o tempo, do inglês “*time-correlated single-photon-counting*”) foram realizadas para investigar a transferência de energia entre a porfirina e o copolímero em um filme tratado a diferentes temperaturas (**Figura 5.23 e Tabela 5-7**). Observa-se que o tratamento térmico reduz o tempo do estado excitado da porfirina no filme. Pelo ajuste das curvas, o valor do tempo de vida do estado excitado reduziu de  $0,54 \pm 0,03$  ns para  $0,48 \pm 0,03$  ns com o tratamento a  $100^\circ\text{C}$ . A temperatura de  $200^\circ\text{C}$  também foi avaliada, e o tempo de vida foi ainda mais reduzido ( $0,46 \pm 0,03$  ns). O decréscimo no tempo de vida sugere que após o tratamento térmico houve um aumento na taxa de transferência de energia não radiativa. A eficiência da transferência de energia pode ser calculada usando:

$$E = 1 - \tau_{\text{HC}}/\tau_{\text{H}} \quad (55)$$

onde  $\tau_{HC}$  e  $\tau_H$  são os tempos de vida do hospedeiro com e sem o convidado, respectivamente. Assim sendo, mantendo a proporção entre o hospedeiro e o convidado e apenas mudando a organização do sistema por meio do tratamento térmico, a taxa de transferência de energia aumentou em 10%. Como discutido acima, a taxa depende da distância entre os dipolos das espécies envolvidas. Embora FRET seja uma interação a longa distância, o raio de Förster é um limite para a interação radiativa entre os materiais. Assim, esse resultado óptico sugere que, após o tratamento térmico, a distância entre os materiais pode ter mudado.



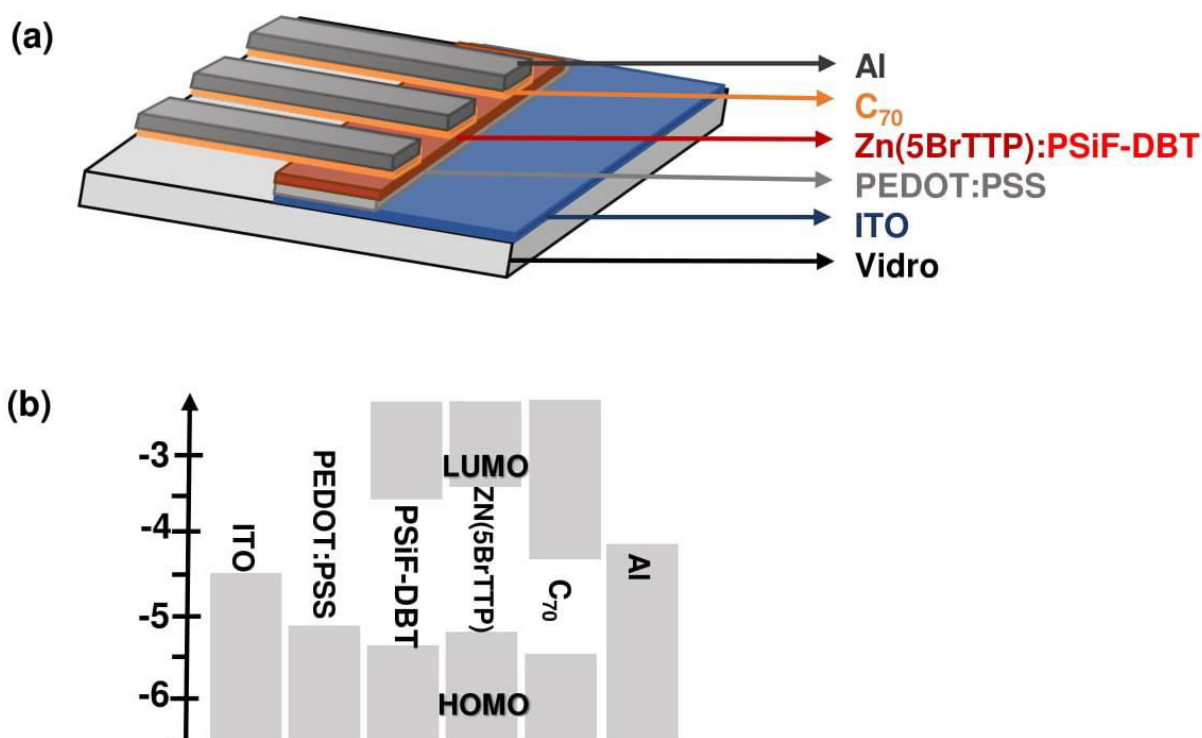
**Figura 5.23** – Curva do decaimento do estado excitado (exc 440 nm) dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C. As curvas foram obtidas por meio da técnica de TCSPC. IRF representa a resposta do laser.

**Tabela 5-7** – Valores do tempo de vida do estado excitado (observados em 625 nm) obtidos por meio da deconvolução das medidas de TCSPC.

	$\tau_{625 \text{ nm}}$	$\Delta\tau$
	(ns)	(ns)
Sem Tratamento	0,54	0,03
100 °C	0,48	0,03
200 °C	0,46	0,03

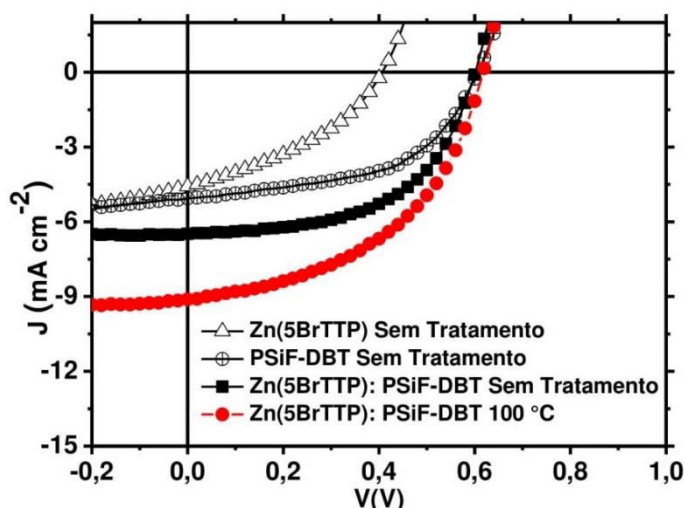
b. Dispositivos Fotovoltaicos com Dois Doadores (Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT) na Estrutura em Bicamada com Fulereo ( $C_{70}$ )

Para elucidar como a transferência de energia entre Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT influencia as propriedades de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, foi escolhida estrutura de bicamada com o fulereo  $C_{70}$ . A **Figura 5.24** ilustra o esquema do dispositivo utilizado nesse estudo e os valores dos níveis de energia das camadas que compõem o dispositivo. Nesse caso, dispositivos bicamadas podem facilitar o estudo isolado de uma das camadas. O copolímero usado, PSiF-DBT, tem sido aplicado como camada ativa em células solares orgânicas[80,83,87,88,184]. A classe de porfirinas é usualmente empregada como corante em células solares sintetizadas por corantes[185,186], mas recentemente, elas têm sido aplicadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos como doadores de elétrons[99,100] ou aditivos na estrutura de heterojunção em volume[101,187,188]. Por essa razão e, visando o uso da complementação do perfil de absorção, bem como estudar o mecanismo de transferência FRET, a mistura foi usada como doadora de elétrons, na camada ativa dos dispositivos abaixo.



**Figura 5.24** - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (sem tratamento e termicamente tratados a 100 °C). (c) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo (os valores dos níveis de PSiF-DBT, Zn(5BrTTP) e  $C_{70}$  foram retirados de [189] [104][190], respectivamente).

A **Figura 5.25** ilustra as curvas características da densidade de corrente em função do potencial aplicado sobre iluminação de um Sol (simulado usando uma massa de ar AM 1,5G de irradiação à  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Os parâmetros fotovoltaicos que representam a média de 10 dispositivos estão sumarizados na **Tabela 5-8**. Dispositivos usando os materiais isolados como a camada ativa sem tratamento térmico têm eficiência de conversão de potência de 1,62% e 0,71% para o PSiF-DBT e Zn(5BrTTP), respectivamente.



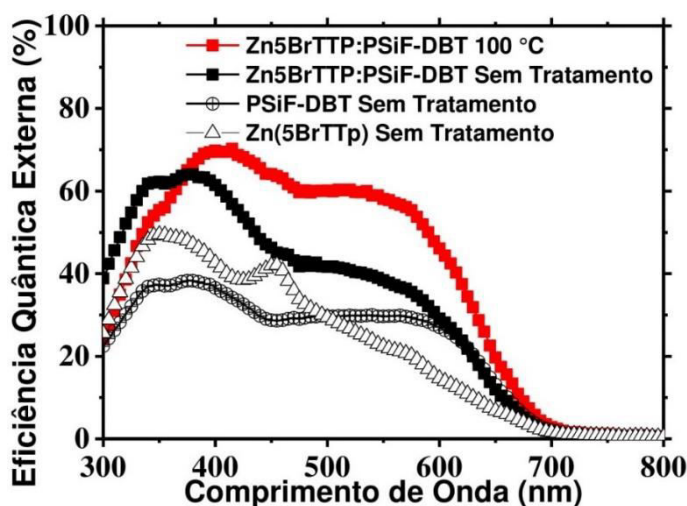
**Figura 5.25** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) do dispositivo heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a  $100^\circ\text{C}$ . Observa-se que a mistura dos dois materiais resulta em um dispositivo mais eficiente comparado aos materiais isolados. Além disso, houve um aumento da performance quando o filme de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT foi tratado termicamente a  $100^\circ\text{C}$ .

**Tabela 5-8** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a  $100^\circ\text{C}$ . Os valores de  $J_{\text{SC-EQE}}$  foram obtidos pela integração dos espectros de eficiência quântica externa dos dispositivos.

Dispositivo	$V_{\text{OC}}$ (V)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$J_{\text{SC-EQE}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)	$\eta_{\text{MAX}}$ (%)
PSiF-DBT (Sem Tratamento)	0,60	5,05	5,07	52	1,62	2,13
Zn(5BrTTP) (Sem Tratamento)	0,40	4,57	4,61	38	0,71	0,83
Zn(5BrTTP) : PSiF-DBT (Sem Tratamento)	0,60	6,48	6,76	55	2,24	2,90
Zn(5BrTTP) : PSiF-DBT ( $100^\circ\text{C}$ )	0,61	9,32	9,49	47	2,73	3,37

Com uma densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) de  $5,05 \text{ mA cm}^{-2}$ , uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de  $0,60 \text{ V}$ , e um fator de preenchimento de (FF) 52%, o PSiF-DBT apresenta melhor performance que a porfirina Zn(5BrTTP) ( $4,57 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0,40 \text{ V}$ , e 38%, respectivamente). Para dispositivos em que a camada ativa doadora de elétrons é a mistura Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3), um aumento na  $J_{sc}$  para  $6,48 \text{ mA cm}^{-2}$  e fator de preenchimento para 55% foram observados, comparado aos materiais isolados. Isto resulta em um aumento de 27% na  $J_{sc}$  sem perdas no  $V_{oc}$ , apresentando eficiência de conversão de potência de 2,90%. Um acréscimo maior que 37% na  $\eta$  foi alcançado.

Esse aumento na  $J_{sc}$  corresponde a um incremento na eficiência quântica externa (EQE) (**Figura 5.26**). O espectro de EQE na região de 400 nm a 500 nm aumenta no dispositivo com mais de um doador em comparação aos dispositivos isolados. Esse resultado pode ser explicado pela complementação da absorção ao misturar Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT. A eficiência quântica externa também é maior na mistura nas regiões de 300 nm a 400 nm e de 500 nm a 700 nm, que os materiais isolados. Isso ocorre porque, como o  $C_{70}$  absorve nessas regiões, esse aumento da eficiência quântica externa deve-se a maior contribuição do aceitador para a fotocorrente. Desse modo, a interface de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT com o fulereno apresenta melhor dissociação do éxciton em comparação aos materiais isolados.



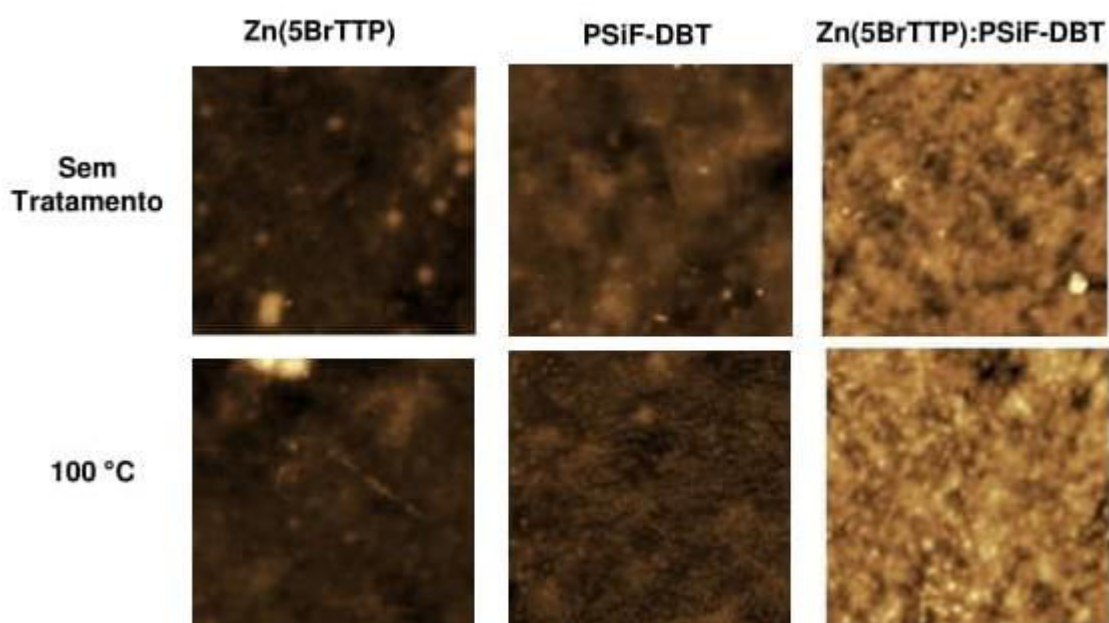
**Figura 5.26** – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, sem tratamento, ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a  $100^\circ\text{C}$ .

Conforme reportado na literatura, a eficiência de conversão de potência pode aumentar por meio da mudança na morfologia entre a interface doadora e aceitadora de elétrons[88,191]. Para analisar esse fenômeno, as topografias dos filmes foram caracterizadas por medidas de morfologia de força atômica (**Figura 5.27**). Observa-se que a rugosidade média quadrática da mistura é maior que do filme dos materiais isolados. A adição da



porfirina aumentou a rugosidade da superfície do filme (aproximadamente em 60%), indicando que, ao sublimar o fulereno, haverá mais espaços para a molécula de C<sub>70</sub> migrar, aumentando a interface de dissociação do éxciton. Essa mudança na morfologia leva ao aumento na J<sub>sc</sub>, o qual está de acordo com os resultados experimentais obtidos pela curva J x V e nos espectros de EQE.

Mesmo com a redução no espectro de absorção, a melhor performance foi observada nos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratados termicamente a 100 °C (**Figura 5.25 e Tabela 5-8**). Com J<sub>sc</sub> de 9.32 mA cm<sup>-2</sup>, o resultado foi 43% maior que o obtido pela mistura sem tratamento térmico. Houve uma redução no fator de preenchimento para 47% enquanto que o V<sub>OC</sub> apresentou o mesmo valor. Assim, a eficiência de conversão de potência de 2,72% foi reportada (23% maior que a eficiência obtida com a mistura sem tratamento térmico).



**Figura 5.27** – Morfologia da superfície dos filmes (5 x 5 µm) de Zn(5BrTTP), PSiF-DBT e Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram avaliados sem tratamento e termicamente tratados a 100 °C. A área de varredura é de 5 µm x 5 µm, e a escala em z corresponde a 60 nm. O valor da rugosidade média da superfície das amostras é um dos indicativos da modificação morfológica. Entre o filme de PSiF-DBT e o filme da mistura (Zn(5BrTTP):PSiF-DBT), em que ambos estão sem tratamento térmico, houve uma mudança maior que 60% na rugosidade. Entre os valores de rugosidade dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT sem tratamento e termicamente tratados, houve um aumento de 20%.

Considerando que a porfirina é a menor componente na mistura, pode-se esperar que o éxciton gerado nela pode não difundir até a interface com o fulereno, resultando em perdas por recombinações. Entretanto, devido ao FRET, a energia de excitação pode ser transferida da porfirina para o copolímero. Sendo assim, os éxcitons ressonantes podem difundir por meio das cadeias poliméricas e ser dissociado na interface entre o fulereno e o PSiF-DBT. Nesse caso, a energia não é perdida, mas induz a geração de mais éxcitons na fase do PSiF-

DBT, o qual eventualmente pode ser dissociado em cargas livres. Assim, a redução na absorção correspondente ao copolímero não afeta a performance do dispositivo por causa dos da transferência dos éxcitons ressonantes para o polímero.

O aumento na  $J_{sc}$  condiz com os resultados obtidos por meio do EQE. Além do mais, dispositivos tratados a 100 °C apresentam uma eficiência maior na região de 400 nm a 500 nm do EQE, comparado ao pico máximo (aproximadamente 390 nm). Esta é a região em que a porfirina é o maior contribuidor para a fotocorrente. O aumento nesse comprimento de onda pode ser devido ao aumento na taxa de FRET, desde que os éxcitons que não contribuem para a fotocorrente possam ser transferidos quando a porfirina é excitada. Juntamente com a transferência dos éxcitons para o PSiF-DBT, análises morfológicas mostram que em filmes tratados termicamente houve um aumento moderado (aproximadamente 20%) na rugosidade superficial (**Figura 5.27**). Assim, o aumento de 43% na  $J_{sc}$  com o tratamento térmico não pode ser atribuído isoladamente à maior área de contato entre o doador e o aceitador, induzido por um aumento moderado na rugosidade do filme. Este resultado indica que a maior FRET entre Zn(5BrTTP) e o PSiF-DBT pode ter contribuído para aumentar a  $J_{sc}$  após o tratamento a 100 °C. Em adição a dissociação do éxciton, a otimização da transferência de energia, em sistemas de dois doadores, é necessária para aumentar a performance fotovoltaica.

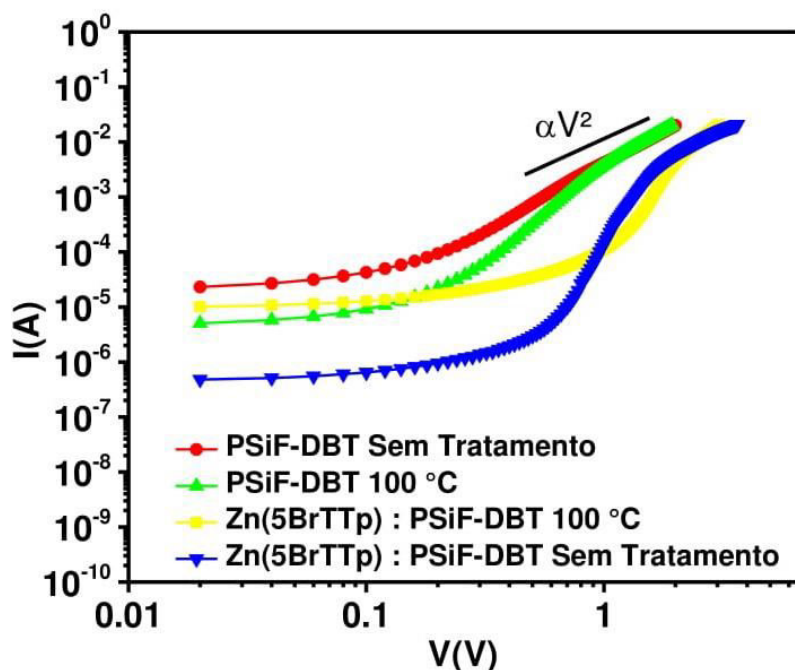
As razões por trás das mudanças no dispositivo fotovoltaico também foram investigadas pelo estudo da mobilidade de buracos. A **Figura 5.28** apresenta os dados experimentais das curvas  $J - V$  na ausência de luz dos dispositivos utilizados para extrair a mobilidade de buracos em um semicondutor orgânico. Para isso, a estrutura adotada para transporte de “apenas buracos” foi FTO/PEDOT:PSS/Filme semicondutor/MoO<sub>3</sub>/Al, com a camada de filme semicondutor sendo o PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, com ou sem tratamento térmico a 100 °C. Devido a sua função trabalho (5,65 eV) a camada de MoO<sub>3</sub> (trióxido de molibdênio) é constantemente utilizada como camada interfacial responsável pelo transporte de buracos. Considerando que os dispositivos têm aproximadamente a mesma espessura, uma curva  $J - V$  não linear, que segue aproximadamente uma dependência  $J \propto V^2$  para altas tensões, é observada. A lei de Mott-Gurney, para ajustar o regime de corrente limitada por carga espacial ( $J \propto V^2$ ), é dada por

$$J = 9\epsilon\epsilon_0 \mu(V - V_{bi})^2/8L^3, \quad (54)$$

onde  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são as permissividades relativa e no vácuo, respectivamente.  $L$  é a espessura do filme,  $V$  o potencial aplicado e  $V_{bi}$  o potencial interno do dispositivo (do inglês “*built-in*”).



Após o ajuste, foi observado que os filmes apresentam a mobilidade de buracos na mesma ordem com diferentes temperaturas. Além do mais, tanto os filmes de PSiF-DBT quanto Zn(5BrTTP):PSiF-DBT têm a mesma ordem de mobilidade para buracos. A **Tabela 5-9** sumariza os valores de mobilidade para os filmes estudados nessa seção.



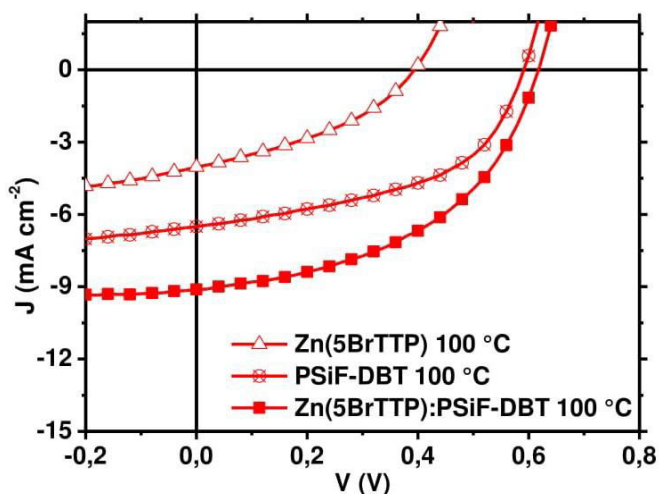
**Figura 5.28** – Gráficos em escala log-log da corrente em função do potencial ( $V_A - V_{BI}$ ) do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/Doador de elétrons/ $MoO_3$ /Al com a camada de doador de elétrons sendo Zn(5BrTTP):PSiF-DBT ou PSiF-DBT, sem tratamento; ou, Zn(5BrTTP):PSiF-DBT ou PSiF-DBT tratados termicamente a 100 °C.

**Tabela 5-9** – Valores de mobilidade dos portadores de carga positiva para filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT e PSiF-DBT sem tratamento e tratados termicamente a 100 °C

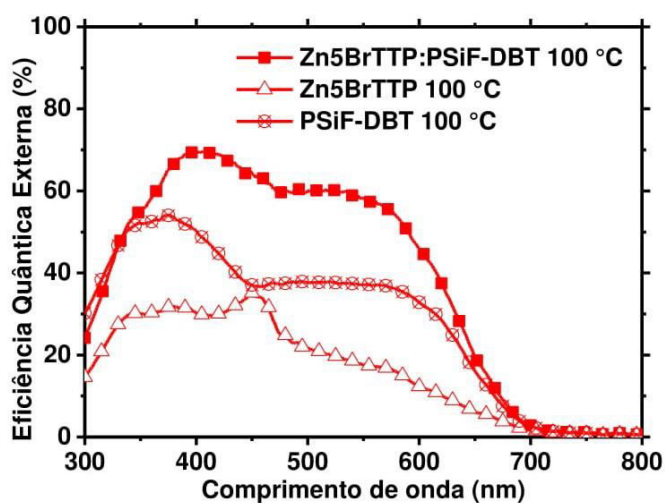
Dispositivo	Mobilidade de Buracos
	( $cm^2 v^{-1}s^{-1}$ )
Zn(5BrTTP):PSiF-DBT Sem Tratamento	$2,80 \times 10^{-4}$
Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) 100 °C	$4,79 \times 10^{-4}$
PSiF-DBT Sem Tratamento	$3,34 \times 10^{-4}$
PSiF-DBT 100 °C	$6,7 \times 10^{-4}$

Esse resultado reforça que o aumento na taxa de transferência de energia pode ser um dos principais responsáveis pela melhora na performance dos dispositivos tratados termicamente a 100 °C. A relação entre o FRET e a performance do dispositivo tem sido estudado em dispositivos ternários (dois doadores e um aceitador) em heterojunção de volume, e relacionado com o aumento na densidade de corrente[30,92,118,192,193]. Entretanto, a otimização da taxa por meio do tratamento térmico é novidade na literatura.

Para fim de comparação, foram avaliados os filmes dos materiais isolados tratados termicamente a 100 °C. A performance do filme de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 100 °C também é maior que os materiais isolados e tratados com a mesma condição (**Figura 5.29**, **Figura 5.30** e **Tabela 5-10**).



**Figura 5.29** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C. Observa-se que a mistura dos dois materiais resulta em um dispositivo mais eficiente comparado aos materiais isolados.



**Figura 5.30** – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C.

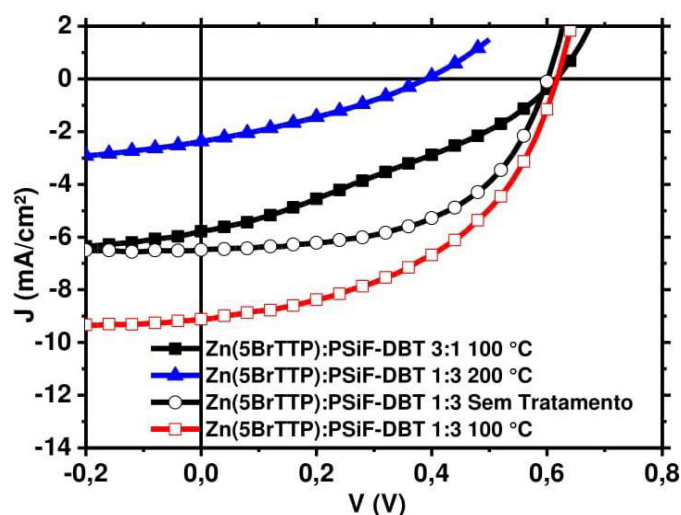
Dispositivos tratados a 200 °C também foram estudados. A **Tabela 5-10** e a **Figura 5.31** mostram os resultados obtidos para o filme de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, na proporção 1:3, tratados a 200 °C. Embora a taxa FRET seja 5% e 15% maior que o tratado a 100 °C, e sem tratamento térmico, respectivamente, o filme exibe uma redução significativa na intensidade de absorção, como pode ser observado na **Figura 5.32**. Além do mais, as medidas

morfológicas mostram uma queda nos valores de rugosidade **Figura 5.33**. Por isso, o dispositivo apresentou menor performance que os estudados anteriormente.

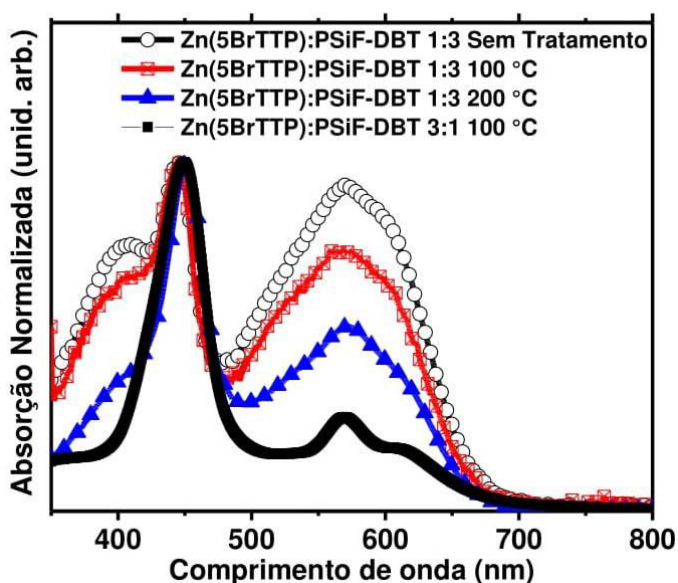
**Tabela 5-10** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP) ou PSiF-DBT ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, tratados a 100 °C; ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT tratado a 200 °C; ou Zn(5BrTTP):PSiF-DBT com mais quantidade de porfirina (3:1) tratado a 100 °C.

Dispositivo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	$\eta_{MAX}$ (%)
PSiF-DBT (100 °C)	0,59	6,54	50	1,93	2,64
Zn(5BrTTP) (100 °C)	0,39	4,37	38	0,65	0,76
ZN(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) (100 °C)	0,61	9,32	47	2,73	3,37
ZN(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) (200 °C)	0,39	2,36	32	0,29	0,30
ZN(5BrTTP):PSiF-DBT (3:1) (100 °C)	0,62	5,90	38	1,15	1,30

Também foram investigados os dispositivos com maiores concentrações de porfirina na mistura (3:1) e tratados termicamente a 100 °C. A baixa quantidade do polímero na mistura produz uma queda da intensidade significativa na região do espectro de absorção (**Figura 5.32**), consequentemente reduzindo a eficiência de conversão de potência. Além disso, as imagens de morfologia mostram uma redução na rugosidade do filme em relação ao filme de PSiF-DBT (**Figura 5.33**). Entretanto, vale notar que a pequena quantidade de polímero proporcionou melhor performance que a porfirina isolada, aumentando a densidade de corrente e o  $V_{oc}$ . Os resultados da curva J – V sob iluminação são apresentados na **Figura 5.31**, e os parâmetros fotovoltaicos correspondentes às curvas estão sumarizados na **Tabela 5-10**.

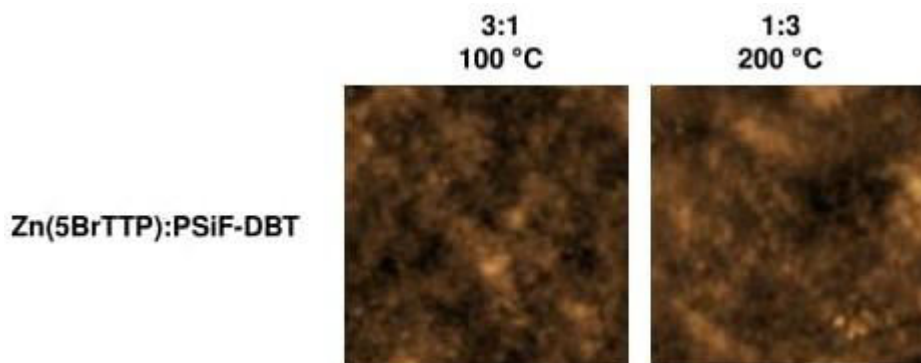


**Figura 5.31** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de sem tratamento, tratado termicamente a  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Como a melhor performance foi obtida com tratamento a  $100^\circ\text{C}$ , com essa condição, também foi avaliado maior quantidade de porfirina na mistura Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (3:1).



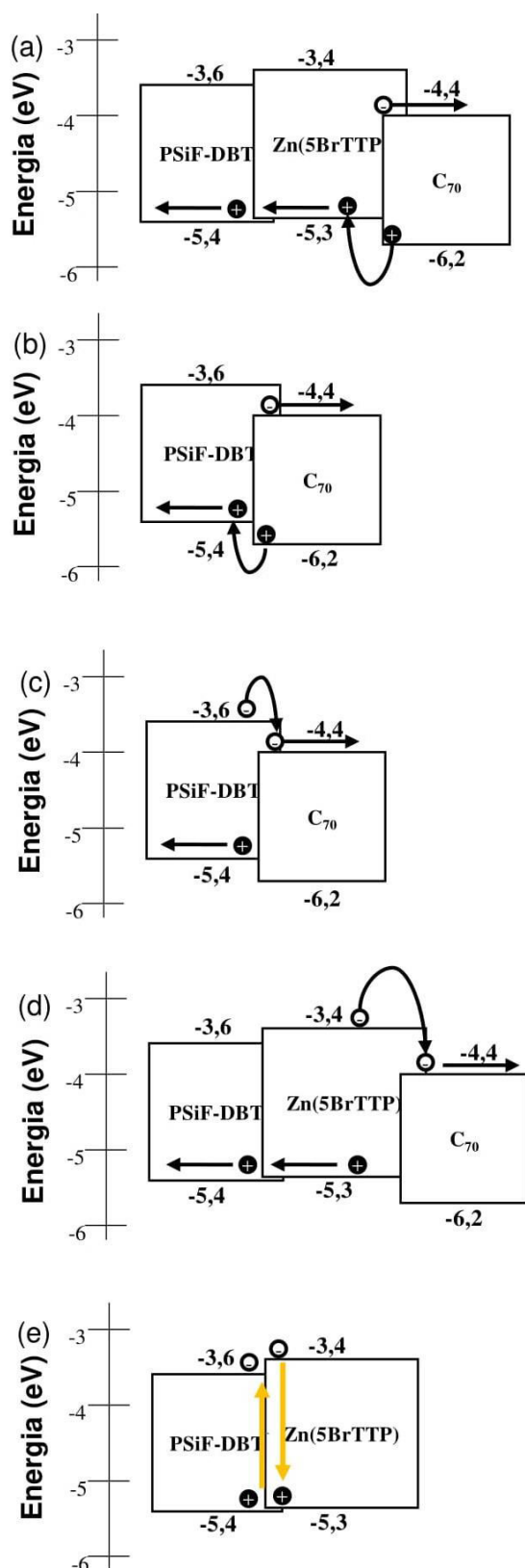
**Figura 5.32** – Propriedades ópticas dos filmes sem tratamento e tratados termicamente a  $100^\circ\text{C}$ : Espectros de absorção normalizado dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de sem tratamento, tratado termicamente a  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Como a melhor performance foi obtida com  $100^\circ\text{C}$ , com essa condição, também foi avaliado maior quantidade de porfirina na mistura Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (3:1).

Para interpretar os resultados fotovoltaicos, um diagrama esquemático dos níveis de energia dos componentes da camada ativa com os possíveis passos para geração de éxciton e transferência de carga são apresentados na **Figura 5.34**. Tanto a Zn(5BrTTP), quanto o PSiF-DBT, atuam como doadores de elétrons para a molécula de  $C_{70}$ . Se os éxcitons são gerados na molécula de  $C_{70}$ , os buracos podem ser aceitos pelos materiais Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT (**Figura 5.34 a e b**).



**Figura 5.33** – Morfologia da superfície dos filmes ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram avaliados com uma proporção maior de porfirina (3:1) termicamente tratados a  $100^\circ\text{C}$  e com proporção de (1:3) termicamente tratados a  $200^\circ\text{C}$ . A área de varredura é de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , e a escala em z corresponde a 60 nm. O valor da rugosidade média da superfície das amostras é um dos indicativos da modificação morfológica. Entre o filme da mistura (Zn(5BrTTP):PSiF-DBT) 1:3 e 3:1, termicamente tratados a  $100^\circ\text{C}$ , houve uma queda de 40%. Entre os valores de rugosidade dos filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) tratados termicamente em  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  houve uma queda de 35%.

Quando o polímero ou a porfirina são excitados, o exciton deve difundir até a interface com o  $\text{C}_{70}$  para dissociação. Nesse caso, o fulereno aceita e transporta os elétrons (**Figura 5.34 c e d**). Uma vez que cada interface gera estados de transferencia de carga que consequentemente podem levar a uma perda de energia, dissociando os éxcitons criados na camada ativa apenas na interface com o fulereno, nenhuma redução no  $V_{oc}$  é obtida[194]. Assim como observado pelas curvas  $J - V$ , o  $V_{oc}$  dos dispositivos não muda com Zn(5BrTTP):PSiF-DBT como dois doadores de elétrons. Como observado nos resultados de fotoluminescência, a interface entre a porfirina e o copolímero não apresenta resultados de dissociação de carga, ao invés, o éxciton criado no Zn(5BrTTP) pode transferir sua energia para criar outro éxciton nos domínios do PSiF-DBT (**Figura 5.34 e**). Assim, a transferência de energia entre Zn(5BrTTP) e o PSiF-DBT é uma ferramenta para aumentar a eficiência da célula solar sem perdas de energia.



**Figura 5.34** – Diagrama representativo dos níveis de energia do PSiF-DBT, Zn(5BrTTP) e C<sub>70</sub> em células solares. Cada passo apresenta a formação do éxciton, por meio da absorção de luz, e as interfaces em que há dissociação do éxciton. (a) criação do éxciton no fulereno e dissociação na interface com a porfirina; (b) criação do éxciton no fulereno e dissociação na interface com o polímero; (c) criação do éxciton no polímero e dissociação na interface com o fulereno; (d) criação do éxciton na porfirina e dissociação na interface com o fulereno; (e) na interface entre a porfirina e o polímero não é observado dissociação do éxciton, entretanto, o éxciton criado na Zn(5BrTTP) pode ser transferido para o PSiF-DBT.

### c. Conclusões Parciais

Foi observado, por medidas de fotoluminescência e fotoluminescência com resolução temporal em filmes de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT, uma transferência de energia não radiativa da porfirina (Zn(5BrTTP)) para o PSiF-DBT, cuja taxa de transferência foi aumentada quando o filme foi tratado termicamente a 100 °C.

Quando os filmes foram usados em dispositivos fotovoltaicos em bicamada com o fulereno, a mistura apresentou melhor performance fotovoltaica que os materiais isolados. Esse aumento da performance foi atribuído a ampliação do espectro de absorção e maior área de contato entre o filme de doadores e o aceitador de elétrons. Ao se utilizar o filme com a blenda tratada termicamente o filme da mistura tratado termicamente a 100 °C houve um aumento de 43% no valor da densidade de corrente em comparação com o filme sem tratamento. Juntamente com uma melhora na dissociação do éxciton, o aumento na performance fotovoltaica observado com o tratamento térmico (100 °C), pode ser consequência do aumento na transferência de energia entre os materiais doadores de elétrons.

### 5.2.2 Homopolímero e Copolímero

Nessa seção é avaliado a interação do homopolímero MDMO-PPV com o copolímero PSiF-DBT. Aqui, os filmes foram processados por um único solvente (o-DCB). Nesse estudo é analisado apenas a interação entre os materiais, sem tratamentos adicionais.

#### a. Propriedades Ópticas e Morfológicas – MDMO-PPV:PSiF-DBT

O homopolímero MDMO-PPV foi um dos polímeros pioneiros na área de eletrônica orgânica, tanto em dispositivos emissores de luz, quanto em células fotovoltaicas. Entretanto, sua baixa eficiência de conversão de potência limitou o avanço dos dispositivos fotovoltaicos baseadas nesse material, sendo substituído por outros materiais doadores de elétrons. A baixa eficiência de conversão de potência deve-se principalmente a estreita faixa de absorção. A **Figura 5.35** apresenta o espectro de absorção do filme de MDMO-PPV processado por o-DCB. Com uma energia de banda proibida de 2,2 eV, o espectro de absorção do MDMO-PPV cobre de 400 nm a 600 nm, com máximo em 500 nm. Comparada a absorção, a fotoluminescência do filme de MDMO-PPV (excitado em 500 nm) é deslocada para o vermelho, apresentando um pico em 580 nm e um ombro menos energético em 620 nm.

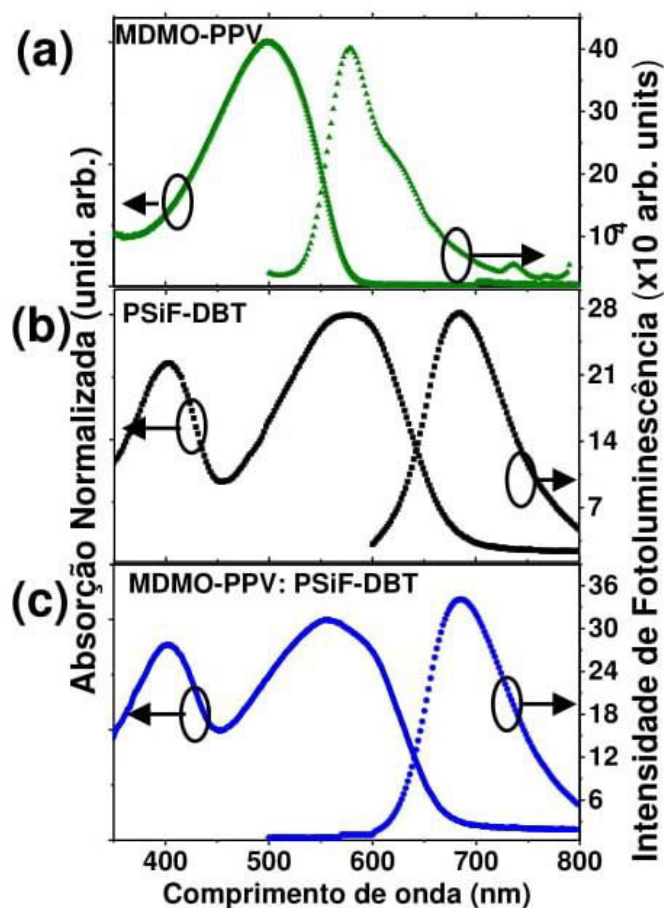
Conforme observado na seção anterior para o filme processado por o-DCB+DIO, o espectro de absorção do PSiF-DBT processado por o-DCB apresenta dois picos bem definidos

(400 nm e 580 nm), enquanto que a emissão (excitada em 500 nm) apresenta um pico em 690 nm.

A região de maior intensidade de absorção do filme de MDMO-PPV coincide com a região de baixa intensidade observada no espectro de absorção do PSiF-DBT. Além do mais, toda a emissão do MDMO-PPV se sobrepõe à região de absorção do PSiF-DBT (entre 550 nm e 700 nm). Nesse caso, o MDMO-PPV pode atuar como “hospedeiro” e o PSiF-DBT como “convidado”, em um sistema de transferência de energia do tipo Förster (FRET).

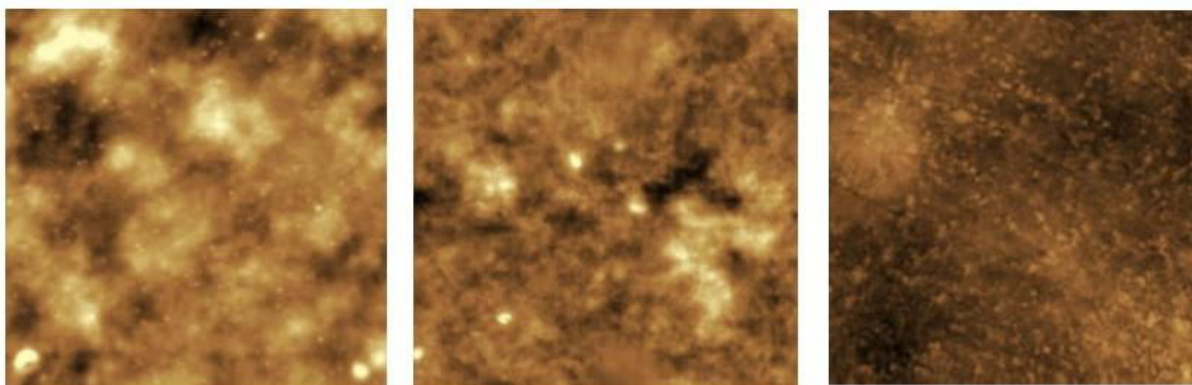
O espectro de absorção do filme da mistura entre o homopolímero e o copolímero (MDMO-PPV:PSiF-DBT), apresentado na **Figura 5.35**, possui o perfil de absorção semelhante à soma dos dois espectros individuais. Assim, a mistura entre o MDMO-PPV e o PSiF-DBT provoca um aumento na intensidade de absorção na região do espectro de 400 nm a 600 nm, favorecendo sua utilização como uma maneira de aumentar o número de fótons absorvidos. Vale notar que a presença do homopolímero pode alterar as transições intramoleculares entre os componentes doadores e aceitadores do PSiF-DBT reduzindo a intensidade relativa dos dois picos de absorção do copolímero. O espectro de fotoluminescência da mistura (excitada em 500 nm) apresenta emissão apenas na região do copolímero (pico em 690 nm), extinguindo completamente a emissão do MDMO-PPV. Além disso, a intensidade do espectro de emissão da mistura é 28% maior que a emissão do PSiF-DBT sozinho. Como na mistura a concentração de PSiF-DBT é menor que no filme isolado, o aumento na intensidade da emissão pode ser atribuído ao éxciton que foi extinto no MDMO-PPV e transferido para o PSiF-DBT.





**Figura 5.35** – Propriedades ópticas dos filmes: Espectro de absorção normalizada e espectro da intensidade fotoluminescência (exc 500 nm) de (a) MDMO-PPV; (b) PSiF-DBT; e (c)MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).

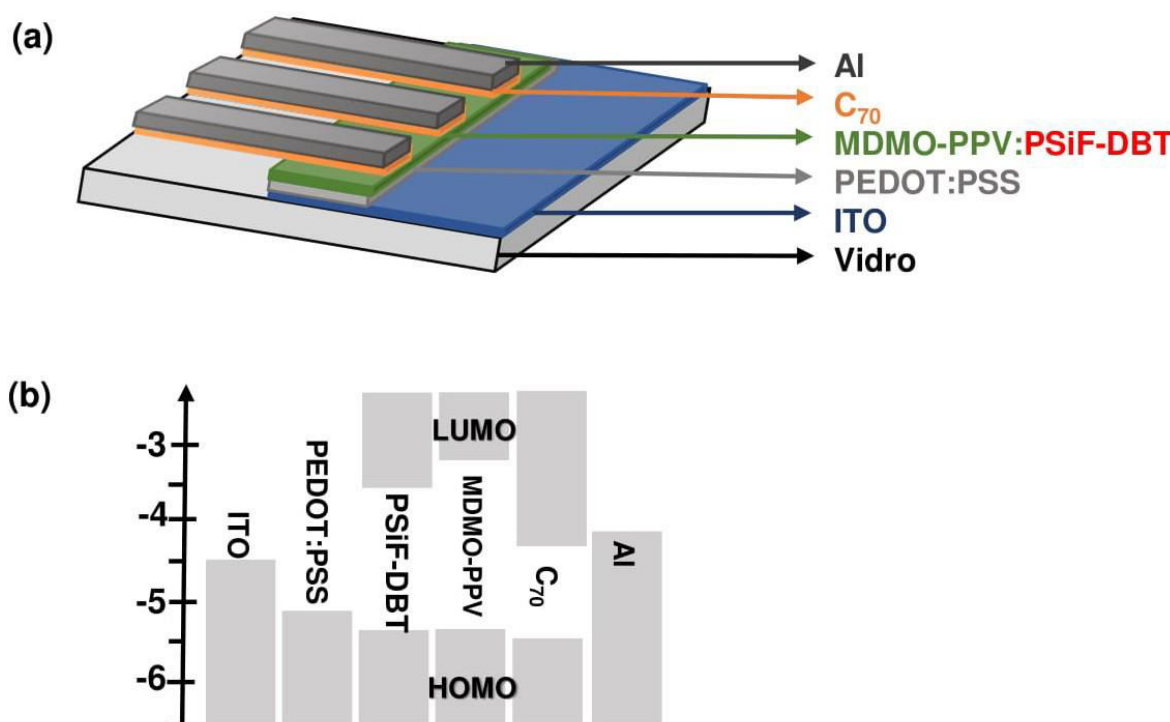
Para investigar se houve alterações na superfície dos filmes, medidas de microscopia de força atômica foram realizadas nos filmes de PSiF-DBT, MDMO-PPV e MDMO-PPV:PSiF-DBT depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A **Figura 5.36** apresenta as imagens de topografia em contraste de altura. Pode-se observar uma mudança morfológica com a inclusão do homopolímero na matriz de PSiF-DBT.



**Figura 5.36** – Morfologia da superfície dos filmes ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) de (a) PSiF-DBT; (b) MDMO-PPV e (c) MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3) depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A escala em z é de 40 nm para todas as amostras.

b. Dispositivos com Dois Doadores de Elétrons (MDMO-PPV:PSiF-DBT) na Estrutura de Heterojunção em Bicamada com o Fulereno ( $C_{70}$ )

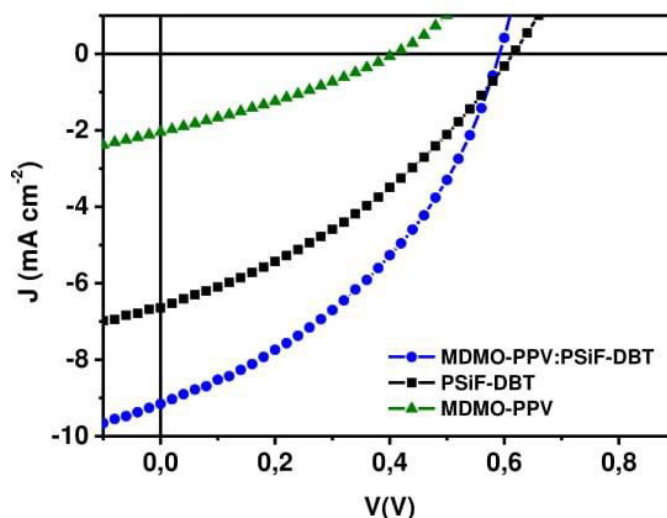
Para estudar a influência dessas interações entre o homopolímero (MDMO-PPV) e o copolímero (PSiF-DBT) no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, foi escolhida a estrutura de heterojunção em bicamada com o fulereno,  $C_{70}$ . A **Figura 5.37** representa esquematicamente a estrutura do dispositivo, juntamente com os níveis de energia dos materiais utilizados para compor as camadas.



**Figura 5.37** - (a) Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/ $C_{70}$ /Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3). (c) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados nesse dispositivo (os valores dos níveis de energia do MDMO-PPV foram extraídos da referência[195]).

Os dispositivos foram caracterizados por medidas  $J - V$  e de eficiência quântica externa. A **Figura 5.38** ilustra as curvas características da densidade de corrente em função do potencial aplicado ( $J - V$ ) sobre iluminação de um Sol (simulado a partir de AM 1,5G a  $mW\ cm^{-2}$ ). Os parâmetros fotovoltaicos estão sumarizados na **Tabela 5-11**. Dispositivos usando os materiais isolados como camada ativa têm eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) de 1,32% e 0,25% para o PSiF-DBT e MDMO-PPV, respectivamente. O PSiF-DBT, apresenta densidade de corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) de  $6,16\ mA\ cm^{-2}$ , tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) de 0,62 V

e fator de preenchimento (FF) de 34%. Com pior performance fotovoltaica, o MDMO-PPV tem  $J_{SC}$  igual a  $2,02 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{OC}$  de  $0,41 \text{ V}$  e fator de preenchimento de 31%.



**Figura 5.38** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C70/Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).

**Tabela 5-11** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C70/Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).

Dispositivo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$J_{sc} -_{EQE}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
PSiF-DBT	0,62	6,16	6,07	45	167	34	1,32
MDMO-PPV:PSiF-DBT	0,59	9,07	9,06	20	182	40	2,13
MDMO-PPV	0,41	2,02		83	121	31	0,25

Para os dispositivos em que a camada doadora de elétrons é a mistura MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3), é observado um aumento na  $J_{SC}$  (passando para  $9,07 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e no fator de preenchimento (alcançado 40%). A combinação entre os dois materiais doadores de elétrons aumenta 50% a  $J_{SC}$ , resultando em um acréscimo de 80% na eficiência de conversão de potência, comparado à performance do PSiF-DBT.

Com base no diagrama de circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico, foi possível calcular as resistências em série ( $R_S$ ) e em paralelo ( $R_{SH}$ ) do circuito equivalente (**Tabela 5-11**). Observa-se que a mistura dos materiais diminuiu a  $R_S$  em relação aos polímeros isolados. Ao mesmo tempo, houve um pequeno aumento na  $R_{SH}$ , ocasionando um

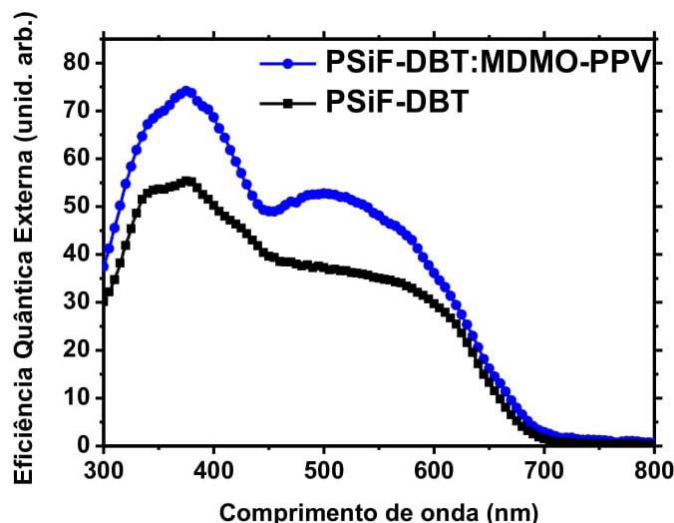
maior fator de preenchimento nos filmes de MDMO-PPV:PSiF-DBT. Os resultados obtidos são compatíveis com a média entre 10 amostras (**Tabela 5-12**).

**Tabela 5-12** - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre dez amostras de ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C70/Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).

Dispositivo	Voc (V)	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)
PSiF-DBT	0,67 ±0,04	5,54 ±1,00	36,0±6,0	1,32±0,30
MDMO-PPV:PSiF-DBT	0,60±0,02	8,92±1,00	40,0±2,0	2,86±0,20

Os melhores valores de densidade de corrente estão de acordo com as curvas de eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos (**Figura 5.39**). O espectro de eficiência quântica externa do dispositivo composto pelo PSiF-DBT apresenta as contribuições do copolímero, observadas pela ampla resposta espectral, juntamente com a contribuição do fulereno. O C<sub>70</sub> possui um pico de absorção em ~390 nm e outro pico entre 450 nm e 600 nm[196]. Assim, com a inclusão do MDMO-PPV, houve uma mudança na resposta espectral da célula solar, alargando a região de absorção do espectro. O aumento na região entre 400 nm e 600 nm pode ser atribuído à mudança no espectro de absorção pela inclusão do MDMO-PPV, juntamente com a maior contribuição do C<sub>70</sub> para a fotocorrente. Desse modo, a mistura de MDMO-PPV:PSiF-DBT pode ter proporcionado um aumento na coleta de fótons (ampliação da absorção) e uma melhora na eficiência de dissociação do éxciton na interface com o C<sub>70</sub>. O aumento na coleta de fótons resulta em um aumento na J<sub>SC</sub>, enquanto que melhoras na eficiência de dissociação resultam em um aumento na J<sub>SC</sub> e no fator de preenchimento[46].

Além disto, conforme observado nas medidas de fotoluminescência, todo éxciton criado no MDMO-PPV pode ser transferido eficientemente para o PSiF-DBT. Considerando que o MDMO-PPV é o menor componente na mistura, pode-se esperar que o éxciton gerado nele não migre até a interface com o fulereno. Porém, devido a transferência de energia (FRET), o éxciton pode ser transferido do homopolímero para o copolímero. Dessa maneira, o éxciton que foi criado primeiramente no MDMO-PPV pode ser eventualmente dissociado na interface entre o PSiF-DBT e o fulereno.



**Figura 5.39** – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/doador de elétrons/C70/Al com a camada doadora de elétrons composta por PSiF-DBT ou MDMO-PPV:PSiF-DBT (1:3).

### c. Conclusões Parciais

Foi observado que o MDMO-PPV e o PSiF-DBT apresentam espectros de absorção complementares. Juntamente, nas medidas de fotoluminescência, foi notado uma transferência de energia não radiativa do homopolímero MDMO-PPV para o PSiF-DBT.

Quando os filmes foram usados em dispositivos fotovoltaicos em bicamada com o fulereno, a mistura apresentou melhor performance fotovoltaica que os materiais isolados (80% maior que o PSiF-DBT isolado). Esse aumento da performance foi atribuído a ampliação do espectro de absorção, maior eficiência na dissociação do éxciton e a transferência de energia entre os polímeros.

Os resultados obtidos nessa seção sugerem que, juntamente com a otimização da interface entre os materiais doadores e aceptadores de elétrons, a interação não radiativa, por meio da transferência de energia entre dois materiais doadores de elétrons, tem o potencial de aumentar a performance fotovoltaica.

### 5.3 Nanopartículas de Semicondutores Orgânicos Dispersas em Água

Um dos métodos utilizados para substituir o uso de grandes quantidades de solventes halogenados na preparação de dispositivos fotovoltaicos é a síntese de nanopartículas de polímeros solúveis em água pelo método de miniemulsão. Entretanto, a eficiência dos dispositivos baseados em nanopartículas de polímeros, é na sua maioria, menor que seu filme depositado pelo solvente convencional. Assim, maiores investigações nas propriedades ópticas, morfológicas e elétricas dos materiais nanoestruturados são necessárias para ajudar a otimizar essa classe de dispositivos.

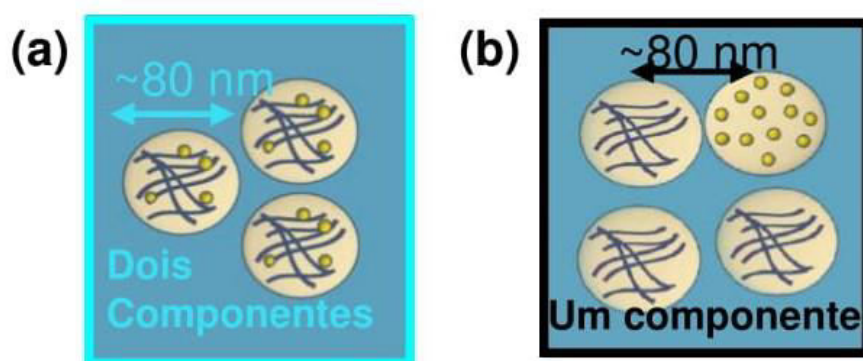
Nessa seção são apresentados a síntese e a caracterização de nanopartículas de semicondutores dispersos em meio aquoso. Além de nanopartículas contendo apenas os materiais doadores de elétrons (PSiF-DBT e Zn(5BrTTP)) também foram produzidas nanopartículas contendo a blenda de um polímero com um fullereno (TQ1 e PCBM). As dispersões aquosas foram testadas como camada ativa em células solares orgânicas.

#### 5.3.1 Nanopartículas dos Materiais Doadores de Elétrons: Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT

Conforme estudado na seção, a mistura da porfirina, Zn(5BrTTP), com o copolímero, PSiF-DBT, apresenta transferência de energia não radiativa entre eles. Essa transferência pode ser descrita pela teoria de Förster, cuja taxa de eficiência depende do inverso da sexta potência da distância. Assim, para obter conhecimento a respeito da interação entre a porfirina e o copolímero, foram realizadas sínteses de nanopartículas diluídas em água, caracterizadas e relacionadas com a resposta fotovoltaica.

Além da obtenção de filmes por meio de uma dispersão aquosa, as nanopartículas de semicondutores orgânicos possibilitam o controle morfológico dos semicondutores. Para a formação da nanopartícula, pelo método de miniemulsão, dois líquidos imiscíveis são utilizados: uma solução orgânica (semicondutor orgânico diluído em solvente orgânico) e uma solução aquosa (água e surfactante). Assim, após o processo de ultrasonicação, o material que foi previamente diluído na solução orgânica estará dentro da nanoesfera (maiores detalhes da síntese estão descritos na seção de procedimentos experimentais da tese).

Para investigar a interação entre a porfirina e o copolímero, foram preparados filmes com duas características diferentes: nanopartículas com dois componentes e nanopartículas com um componente. As **Figura 5.40 a e b** representam esquematicamente as estruturas dos filmes de nanopartículas estudados nessa seção.



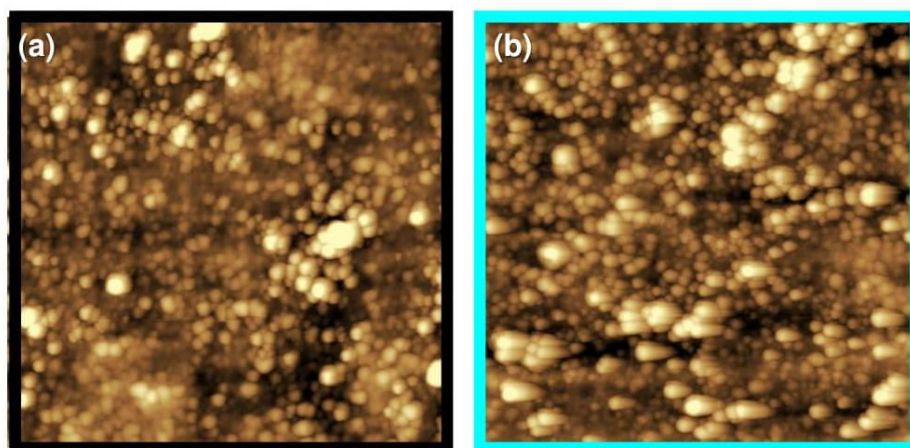
**Figura 5.40** – Esquema representativo dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP): PSiF-DBT. (a) Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em (b) um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.

No primeiro caso, os dois componentes (hospedeiro e convidado, Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT, respectivamente) estão presentes dentro da mesma nanopartícula. Para obter essa performance, durante a etapa de síntese, os dois materiais estão diluídos na solução orgânica. Com essa formação, há uma distância limite de interação entre a porfirina e o copolímero delimitada pelo raio da nanopartícula. Por meio da medida de espalhamento de luz dinâmico (DLS – do inglês “*Dinamic Light Scaterring*”) foi determinado o diâmetro médio da dispersão (80 nm).

O segundo filme consiste de uma mistura de nanopartículas com um único componente. Nesse caso, os filmes são processados por meio da mistura de nanopartículas de Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT, entretanto há apenas um material dentro da nanoestrutura (por isso a nomenclatura único componente). Para obter esse comportamento (**Figura 5.40 b**) a síntese é feita separadamente: a síntese de apenas polímero, e a síntese de apenas porfirina. Após a formação das nanoesferas, as amostras são misturadas, mantendo a mesma proporção em massa que o obtido no primeiro caso (1:3). Nessa condição, a distância mínima de interação equivale ao diâmetro da nanopartícula. O diâmetro médio das dispersões de nanopartículas é 80 nm, tanto para a porfirina quanto para o polímero.

A **Figura 5.41** apresenta as medidas morfológicas dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT obtidas por meio da Microscopia de Força Atômica. Os filmes analisados foram depositados por centrifugação sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS. Observa-se que, tanto as nanopartículas com um componente, (**Figura 5.41a**), quanto com dois componentes (**Figura 5.41b**), apresentam um filme com formação de esferas nanométricas distribuídas por toda a amostra.



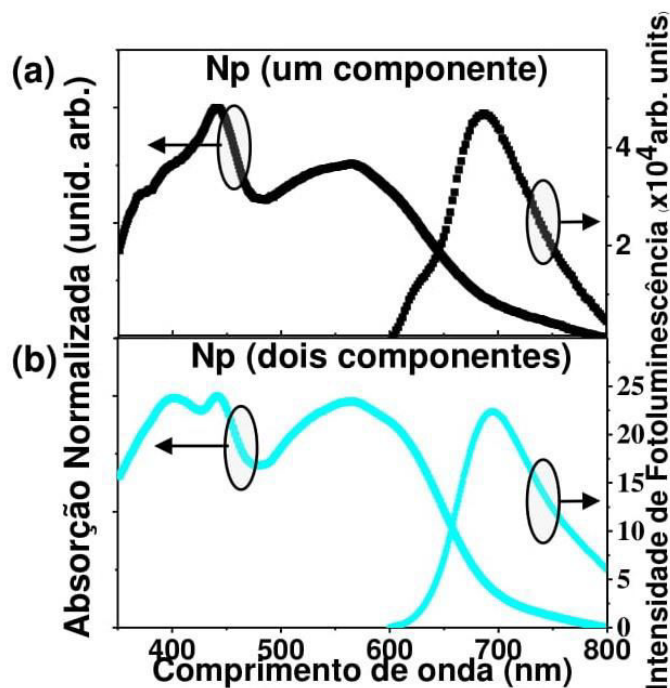


**Figura 5.41** – Microscopia de força atômica ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) dos filmes de nanopartículas (a) um componente e (b) dois componentes depositadas em substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A imagem apresenta a topografia dos filmes em contraste de altura com a escala em z corresponde a 60 nm.

#### a. Caracterizações Ópticas

Na **Figura 5.42 a e b** estão apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes de nanopartícula no sistema de um componente e dois componentes, respectivamente. Ambos os filmes apresentam o perfil de absorção correspondente a porfirina e ao copolímero. No caso do filme com nanopartículas de apenas um componente, o espectro de absorção é similar a soma do espectro dos materiais isolados, indicando que tanto o copolímero, quanto a porfirina, estão em nanopartículas diferentes. Considerando o filme de nanopartículas com dois componentes dentro da estrutura, o espectro de absorção apresenta interação entre os materiais devido a sua proximidade. As medidas de absorção confirmam a performance dos materiais representados no diagrama esquemático.

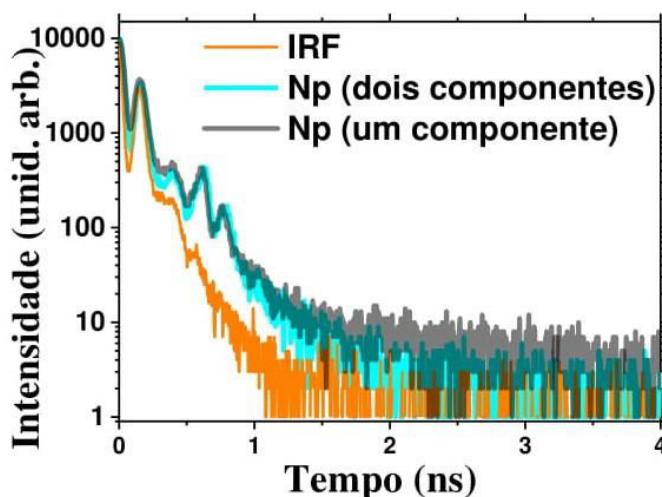




**Figura 5.42** – Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas. Espectro de absorção normalizado e espectro de intensidade de fotoluminescência (exc 440 nm) dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de dois componentes e um componente. Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.

Analisando os espectros de fotoluminescência das nanopartículas, observa-se que, para os filmes de um componente, há emissão da porfirina e do copolímero. Nesse sistema, a distância entre os cromóforos é maior que o raio de Förster, assim a recombinação radiativa nos materiais isolados é mais provável. Para o filme de duas componentes, a emissão é apenas do copolímero. Isso indica que nesse sistema há uma maior probabilidade do éxciton criado no hospedeiro (Zn(5BrTTP)) ser transferido para o convidado (PSiF-DBT) por meio não radiativo.

Medidas de TCSPC foram realizadas para avaliar o tempo de vida do estado excitado da porfirina nos filmes de nanopartículas. O espectro da fotoluminescência resolvida no tempo, para filmes de nanopartículas de um e dois componentes, é apresentado na **Figura 5.43**. Os valores do tempo de vida, obtidos pelo ajuste de curvas gaussianas está sumarizado na **Tabela 5-13**. As medidas de tempo de vida confirmam o tempo mais curto para o filme cujas nanopartículas apresentam os materiais mais próximos. Com tempos de 0,44 ns e 0,32 ns para nanopartícula de um componente e dois componentes, respectivamente, a eficiência na transferência de energia é 27% maior para o filme com os dois componentes dentro da nanopartícula (calculado a partir da **Equação 55**).



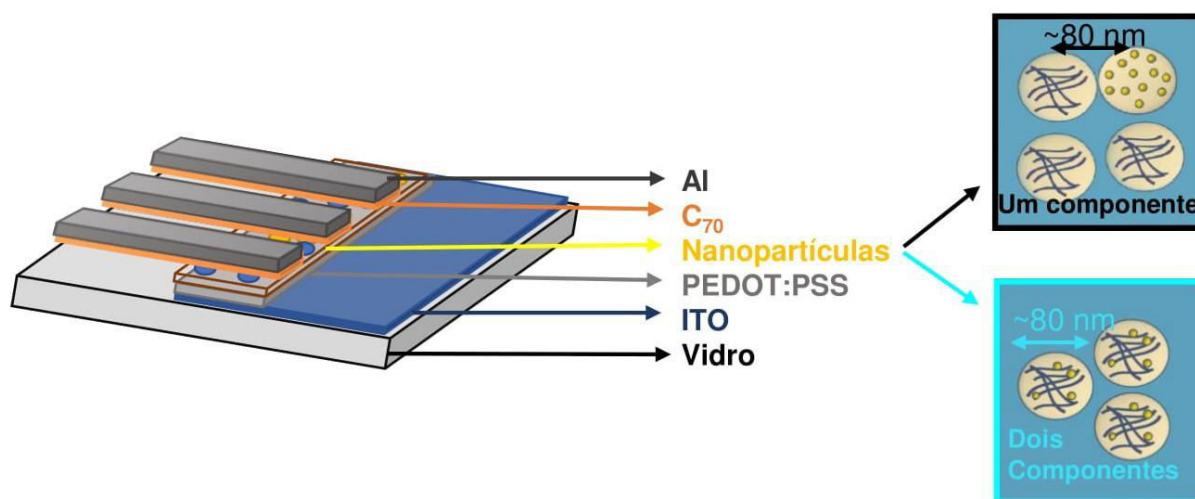
**Figura 5.43** – Curva do decaimento do estado excitado (exc 440 nm) dos filmes de nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT nas condições de dois componentes e um componente. As curvas foram obtidas por meio da técnica de TCSPC.

**Tabela 5-13** – Valores do tempo de vida do estado excitado obtidos por meio da deconvolução das medidas de TCSPC.

	$\tau_{625 \text{ nm}}$	$\Delta\tau$
	(ns)	(ns)
Nanopartícula (um componente)	0,44	0,03
Nanopartícula (dois componentes)	0,32	0,03

b. Heterojunção em Bicamada com as Nanopartículas de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT e o Fulereno ( $C_{70}$ )

Os filmes de nanopartículas foram testadas como camada fotossensível em dispositivos fotovoltaicos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/NP\_Zn(5BrTTP):PSiF-DBT/ $C_{70}$ /Al, conforme ilustrado na **Figura 5.44**. Os filmes de nanopartículas foram depositados pelo método de centrifugação, resultando em uma espessura de  $27 \pm 8$  nm. Após a formação do filme de nanopartículas, foram evaporados filmes de  $24 \pm 2$  nm de  $C_{70}$  e filmes de  $100 \pm 2$  nm de Al.

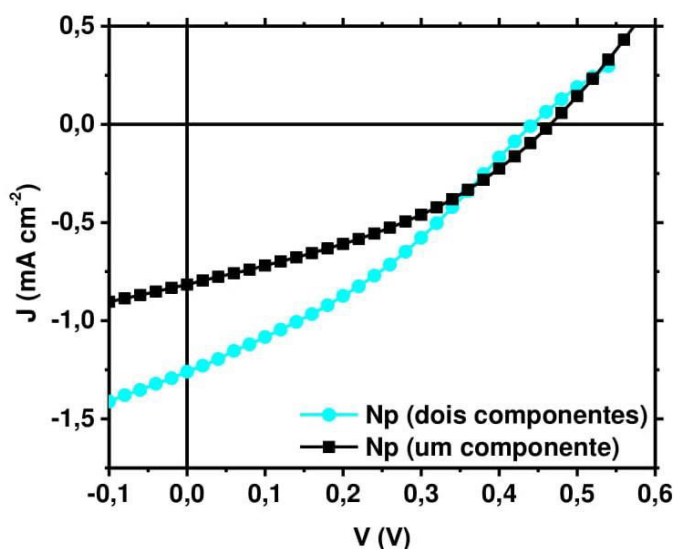


**Figura 5.44** - Estrutura do dispositivo de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/C<sub>70</sub>/Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente.

A **Figura 5.45** mostra a curva característica  $J - V$  sob iluminação de 1 Sol (simulado usando AM 1,5G com  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Os parâmetros fotovoltaicos que representam essas curvas estão sumarizados na **Tabela 5-14**. O  $V_{oc}$  não apresentou alteração significativa entre os filmes de nanopartículas com os materiais isolados ou misturados. Entretanto, foi observado um aumento acima de 50% na  $J_{sc}$  nos filmes de nanopartículas de dois componentes em comparação com o filme de um componente.

A mudança na densidade de corrente entre os dispositivos pode ter sido influenciada pela distância entre a porfirina e o copolímero. No filme de nanopartículas de um componente, o éxciton criado na nanopartícula de Zn(5BrTTP), que não foi dissociado na interface com o fulereno, está muito longe para ser transferido para as nanopartículas de PSiF-DBT. Em contrapartida, para os filmes de nanopartículas que contém os dois materiais dentro da nanoestrutura, o éxciton que poderia ser recombinado na porfirina, tem a possibilidade de ser transferido para o copolímero que está mais próximo da camada de C<sub>70</sub>.

Esse resultado sugere que, ao utilizar materiais com a complementação de absorção, o filme que contém os dois materiais doadores de elétrons interagindo entre eles apresenta maior  $J_{sc}$ .



**Figura 5.45** – Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) do dispositivo heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/ $C_{70}$ /Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente. Na condição de dois componentes os dois materiais estão dentro da mesma nanopartícula, enquanto que em um componente, os materiais estão em nanopartículas separadas.

**Tabela 5-14** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada ITO/PEDOT:PSS/Nanopartículas/ $C_{70}$ /Al com a camada de nanopartículas composta por Zn(5BrTTP):PSiF-DBT (1:3) nas condições de dois componentes e um componente.

Dispositivo	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)	$\eta_{MAX}$ (%)
Um componente	0,47	0,81	36	0,15	0,20
Dois componentes	0,45	1,27	32	0,19	0,22

### c. Conclusões Parciais

Foram sintetizadas nanopartículas baseadas na mistura dos dois materiais doadores de elétrons, Zn(5BrTTP) e PSiF-DBT, em duas diferentes configurações: um componente e dois componentes. As nanopartículas dos materiais foram dispersas em água evitando o uso de solventes tóxicos durante a deposição do filme. Além do mais, as nanopartículas possibilitaram o controle morfológico dos materiais podendo serem aplicadas para a investigação dos fenômenos fotofísicos associados a interação entre a porfirina e o copolímero.

Observou-se, por meio das medidas de fotoluminescência e fotoluminescência com resolução temporal, que a proximidade dos materiais apresenta maior interação não radiativa

entre a Zn(5BrTTP) e o PSiF-DBT. Essa interação não radiativa provoca a transferência da energia da porfirina para o copolímero.

Quando os filmes são aplicados em células fotovoltaicas na estrutura de bicamada com o fulereno C<sub>70</sub>, há uma relação entre a densidade de corrente do dispositivo com a distância entre os materiais doadores de elétrons. Foi observado que a maior corrente equivale à menor distância entre os materiais, sugerindo que a interação entre a Zn(5BrTTP) e o PSiF-DBT pode resultar em maiores valores de J<sub>SC</sub>.

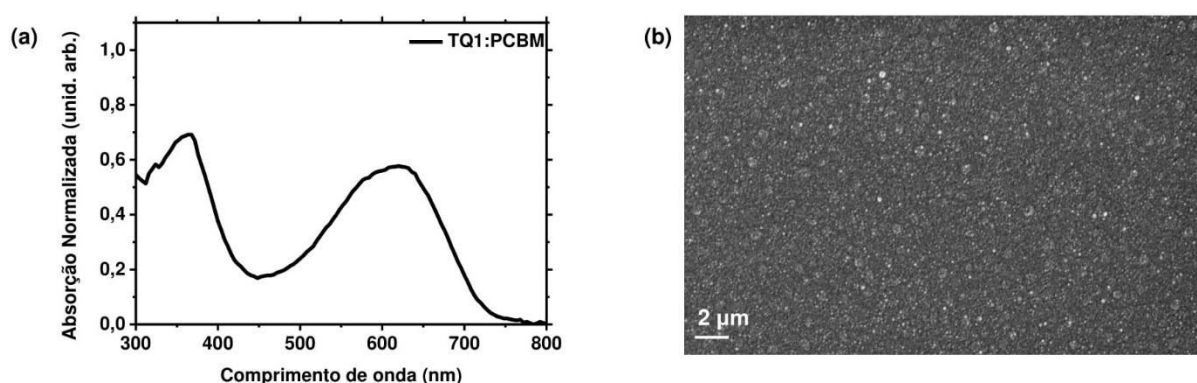
### 5.3.2 Nanopartículas do tipo polímero-fulereno - TQ1:PCBM

A fim de evitar a necessidade da evaporação do semiconductor aceitador de elétrons (C<sub>70</sub>), nesta seção, serão apresentados os resultados utilizando nanopartículas sintetizadas a partir da heterojunção do polímero TQ1 com o fulereno PCBM. Aqui, tanto o doador de elétrons (TQ1) quanto o aceitador (PCBM) estão nanoestruturados na mesma nanopartícula. As etapas da síntese das nanopartículas estão descritas detalhadamente na seção de procedimentos experimentais dessa tese.

#### a. Caracterizações ópticas e morfológicas dos filmes

O TQ1 é um copolímero do tipo D-A com energia de banda proibida de 1,7 eV [90]. O perfil de absorção do TQ1, em filmes processados por o-DCB, apresenta dois picos característicos: o primeiro em 360 nm e o segundo em 620 nm [90]. Os filmes de PCBM, por sua vez, apresentam maior intensidade de absorção na região do ultravioleta (320 nm) e uma baixa absorção na região de 400 nm a 550 nm[197].

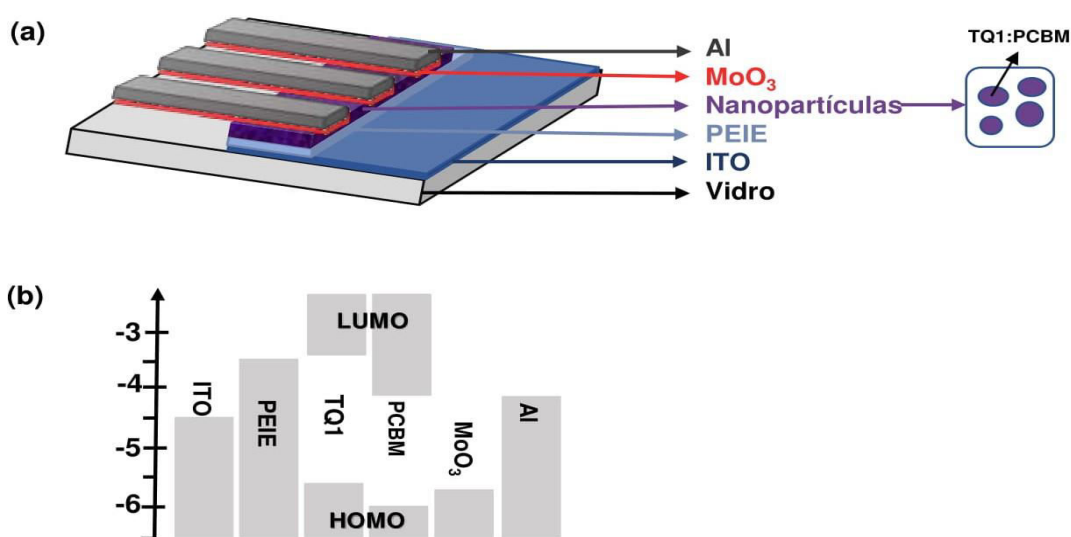
Os filmes das nanopartículas (diâmetro médio de 40 nm – obtidos por espalhamento de luz dinâmico) foram depositados por centrifugação. Imediatamente após a deposição, os filmes foram aquecidos a 110 °C por 5 minutos, para a evaporação da água. Na **Figura 5.46** está representado o espectro de absorção do filme das nanopartículas de TQ1:PCBM (1:3). Comparado aos valores observados na literatura, o espectro de absorção dos filmes de nanopartícula de TQ1:PCBM apresenta os picos característicos dos materiais isolados. A **Figura 5.46** também apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de nanopartículas de TQ1:PCBM. Observa-se que as nanopartículas formam um filme uniforme em todo o substrato. Desse modo, as nanopartículas de TQ1:PCBM foram testadas como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.



**Figura 5.46** – (a) Espectro de absorção de filmes de nanopartículas de TQ1:PCBM. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme de nanopartículas de TQ1:PCBM.

#### b. Dispositivos Fotovoltaicos Baseados em Nanopartículas de TQ1:PCBM

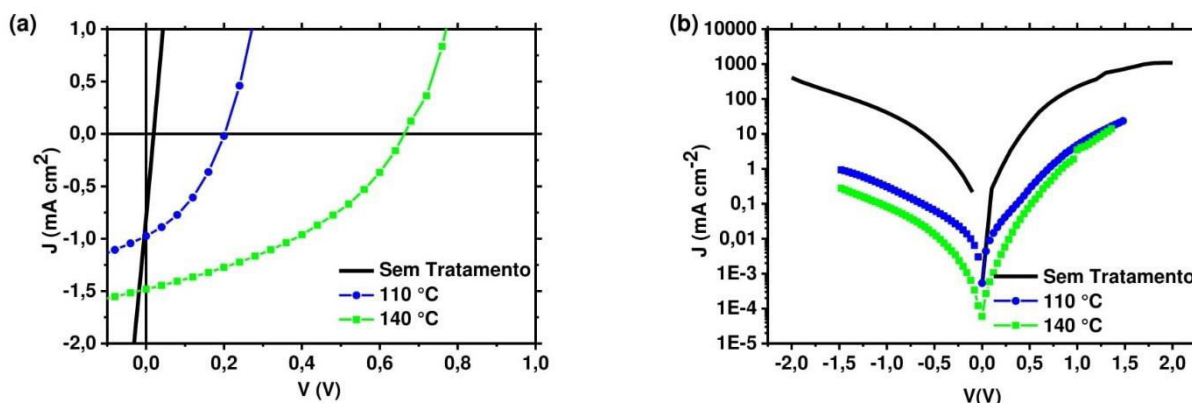
Os filmes das nanopartículas de TQ1:PCBM foram testadas como camada fotossensível em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os dispositivos foram fabricados na estrutura invertida (o elétron é extraído no ITO enquanto o buraco é coletado no alumínio) seguindo as camadas ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al. A **Figura 5.47** representa ilustrativamente o dispositivo e os níveis de energia dos materiais utilizados em cada camada.



**Figura 5.47** - Estrutura dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al com a camada de nanopartículas (92±10)nm tratada termicamente a 110 °C ou 140 °C (tratamento térmico adicional). (b) níveis de energia dos materiais (os níveis de energia do PEIE, TQ1 e PCBM foram extraídos das referências [7,59,91]).

A **Figura 5.48** apresenta a curva característica ( $J - V$ ) sob iluminação de AM 1,5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) dos dispositivos baseados em nanopartículas de TQ1:PCBM (1:3). Devido a não obtenção do efeito fotovoltaico nos filmes das nanopartículas apenas com tratamento térmico de 110 °C por 5 minutos, tratamentos térmicos adicionais foram empregados - mais 110 °C (140 °C) por 15 minutos. A mudança na resposta fotovoltaica é observada nas curvas  $J$

– V (**Figura 5.48**) e os parâmetros que representam as curvas estão sumarizados na **Tabela 5-15**.



**Figura 5.48** – (a)Curvas características ( $J - V$ ) sob iluminação AM 1,5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C (tratamento térmico adicional). (b)Curvas ( $J - V$ ) em escala log-log dos dispositivos na ausência de iluminação.

O dispositivo mais eficiente foi obtido com o filme de nanopartículas de TQ1:PCBM que foi tratado termicamente a 140 °C, apresentando tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) de 0,66 V, densidade de corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) de 1,48 mA cm<sup>-2</sup>, fator de preenchimento (FF) de 39,2% e eficiência de conversão de potência de 0,38%. A média dos parâmetros fotovoltaicos obtida entre 5 dispositivos está sumarizada na **Tabela 5-16**.

Analisando os parâmetros fotovoltaicos, observa-se uma mudança significativa nos valores de  $V_{OC}$  quando o filme é tratado a 110 °C e 140 °C. Para compreender melhor o comportamento fotovoltaico foram analisadas as curvas  $J - V$  na ausência de luz. Observa-se que o tratamento térmico provocou uma queda nos valores de  $J_0$ .  $J_0$  representa a corrente de saturação quando aplicado uma tensão reversa no diodo e está diretamente relacionada com a morfologia intrínseca do filme[61,65,67,169]. Desse modo, menores valores de  $J_0$  estão diretamente relacionados a maiores valores de  $V_{OC}$ . Esse comportamento é observado nos filmes de nanopartículas de TQ1:PCBM em diferentes tratamentos térmicos. A queda no  $J_0$ , quando o filme é tratado a 140 °C, resultou em um aumento no  $V_{OC}$ .

**Tabela 5-15** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos baseados em nanopartículas na estrutura ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C (tratamento térmico adicional).

Dispositivo	Voc (V)	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
140 °C	0,66	1,48	39,2	0,38
110 °C	0,20	0,97	37,0	0,07



**Tabela 5-16** - Valor médio dos parâmetro fotovoltaicos obtidos entre cinco amostras de ITO/PEIE/NP\_TQ1:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Al com a camada de nanopartículas tratada termicamente a 110 °C 140 °C.

Dispositivo	Voc (V)	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)
140 °C	0,61 ±0,20	1,27 ±0,20	34,4 ±3,0	0,26±0,09
110 °C	0,19±0,01	0,96±0,01	34,8±3,0	0,06±0,01

Uma estrutura esférica contendo o material aceitador de elétrons (fulereno) no centro e o doador (polímero) formando uma casca é observada em vários estudos envolvendo nanopartículas do tipo polímero:fulereno[137,142]. Uma vez que essa estrutura limita o transporte de cargas negativas – o polímero forma uma barreira de potencial para o elétron – o tratamento térmico pode provocar mudanças morfológicas no filme polimérico, reduzindo a barreira de potencial para o elétron. Essa mudança morfológica melhora o transporte de cargas e resulta na melhora da performance fotovoltaica. Além disso, o tratamento térmico pode estar aumentando a energia dos estados interfaciais, consequentemente aumentando o V<sub>OC</sub>. Desse modo, a menor área de contato entre o material doador e aceitador, após o tratamento térmico, pode ter sido uma das causas para a alteração da energia dos estados CT.

### c. Conclusão

Foram sintetizadas nanopartículas baseadas na mistura do polímero TQ1 e do fullereno PCBM dispersas em água e aplicadas em dispositivos fotovoltaicos para formação da camada ativa (fotossensível) livre de solventes tóxicos. Os resultados apresentados nessa seção demonstraram que apenas os filmes das nanopartículas submetidos a tratamentos térmicos por mais de 5 minutos apresentam performance fotovoltaica. Os dispositivos que foram tratados termicamente a 140 °C, por mais 15 minutos, apresentaram melhor performance fotovoltaica quando comparado aos filmes tratados a 110 °C. Esse aumento na performance é consequência, principalmente, da redução nos valores de J<sub>0</sub>, ocasionando um aumento na tensão de circuito aberto. Os valores de J<sub>0</sub> podem estar relacionados às modificações morfológicas ocorridas no filme polimérico ao ser tratado termicamente a 140 °C.



## 6 CONCLUSÃO

Nesta tese, vários semicondutores orgânicos foram processados por solventes ecológicos e halogenados, e aplicados como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os resultados fotovoltaicos obtidos foram correlacionados com as propriedades ópticas, morfológicas e elétricas dos semicondutores.

Na primeira parte dos resultados foi introduzido o solvente menos tóxico, o o-MA. Foi investigado o efeito da utilização do o-MA para processar os semicondutores baseados em não fulereno na estrutura de heterojunção em volume, PTB7-Th:ITIC. Os resultados obtidos mostram que o novo solvente substitui a utilização do solvente halogenado, o-DCB. Os resultados de eficiência de conversão de potência obtidos para os dispositivos de PTB7-Th:ITIC, processados pelo solvente ecológico, confirmam o seu potencial para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos livres de componentes tóxicos. Os resultados apontam que o o-MA é um solvente menos tóxico, que pode substituir a utilização de solventes halogenados, em células solares baseadas em não fulerenos, e resultar em dispositivos com melhor estabilidade em atmosfera ambiente. Os resultados de eficiência de conversão de potência obtidos nessa seção são as melhores performances fotovoltaicas reportadas na literatura usando um anisol como único solvente em uma célula solar orgânica baseada em não fulereno. Além do mais, a investigação da energia dos estados interfaciais em filmes processados por solventes halogenados e ecológicos e sua relação com as perdas de energia é primeiramente reportada.

Na segunda parte dos resultados foram estudados os semicondutores processados por solventes halogenados. Nessa seção, a interação entre dois semicondutores orgânicos doadores de elétrons foi investigada por medidas ópticas e morfológicas. Os materiais doadores de elétrons foram aplicados em dispositivos fotovoltaicos na estrutura de heterojunção em bicamada com o fulereno, C<sub>70</sub>. A utilização do terceiro semiconductor apresenta ser uma estratégia promissora para aumentar a eficiência de conversão de potência das células solares. A inclusão do terceiro componente pode influenciar nas propriedades ópticas e morfológicas resultando em melhores performances que os dispositivos feitos pelos semicondutores isolados. Por meio desses resultados pode-se observar que a otimização da interação entre os materiais doadores de elétrons é fundamental para obter melhores desempenhos. Além disso, as combinações de Zn(5BrTTP):PSiF-DBT e MDMO-PPV:PSiF-DBT confirmam o potencial para a utilização em dispositivos com dois doadores de elétrons.

Na última parte dos resultados foi apresentado a nanoestruturação dos semicondutores orgânicos dispersos em água. Além do uso do solvente mais ecológico, a técnica de miniemulsão permite o controle morfológico dos semicondutores. Dessa maneira, foi possível

estudar a interação entre dois materiais doadores de elétrons e a interação entre um material doador de elétrons e um aceitador. Os resultados de nanopartículas feitas com dois doadores mostram que a maneira de preservar a interação entre os materiais doadores é pela síntese com os dois componentes dentro na nanoesfera. Embora a eficiência de conversão de potência dos dispositivos baseados em nanopartículas não sejam atrativos, comparados aos obtidos pelos solventes halogenados, os resultados aqui apresentados mostram o grande potencial da técnica de miniemulsão para utilizar o solvente mais ecológico no processamento da camada ativa de células solares.

Essa tese de doutorado objetivou compreender o princípio de fotogeração de carga dos semicondutores orgânicos processados por solventes halogenados, e, principalmente, ecológicos. Desse modo, todos os resultados apresentados aqui podem auxiliar no aprimoramento de células solares orgânicas. Além disso, os resultados obtidos com os solventes ecológicos mostram a possibilidade da utilização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos como uma fonte de conversão de energia solar que não utiliza materiais tóxicos na sua composição.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar outras classes de solventes ecológicos;
- Modificar as camadas interfaciais para otimizar a absorção na camada ativa;
- Investigação da estabilidade óptica e morfológica dos semicondutores processados por diferentes solventes;
- Estudo envolvendo dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador baseado em não fulereno;
- Estudo envolvendo nanopartículas de não fulerenos.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Munoz, Photoelectrochemical Solar Conversion Systems, CRC Press, 2012.
- [2] 2018 United Nations Framework Convention on Climate Change, <https://cop23.unfccc.int/>; acessado em 05/02/2018.
- [3] M. do M.A. Brasil, <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/energia-eletrica-chega-a-97-8-dos-domicilios-brasileiros-mostra-censo-demografico> ; acessado em 05/02/2018
- [4] D. Bonnet, Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells, 2012.
- [5] REN21, <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/renewables-2017-global-status-report-infographics/> ; acessado em 05/02/2018
- [6] J.E. Carlé, M. Helgesen, O. Hagemann, M. Hösel, I.M. Heckler, E. Bundgaard, S.A. Gevorgyan, R.R. Søndergaard, M. Jørgensen, R. García-Valverde, S. Chaouki-Almagro, J.A. Villarejo, F.C. Krebs, *Joule* 1 (2017) 274–289.
- [7] B.P. Lechêne, M. Cowell, A. Pierre, J.W. Evans, P.K. Wright, A.C. Arias, *Nano Energy* 26 (2016) 631–640.
- [8] O. Inganäs, S. Admassie, *Adv. Mater.* 26 (2014) 830–848.
- [9] Governo do Brasil, (2014). <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/energia-eletrica-chega-a-97-8-dos-domicilios-brasileiros-mostra-censo-demografico>; acessado em 05/02/2018
- [10] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 7148–7151.
- [11] M.E. Farahat, P. Perumal, W. Budiawan, Y.-F. Chen, C.-H. Lee, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 571–582.
- [12] S. Zhang, L. Ye, H. Zhang, J. Hou, *Mater. Today* 19 (2016) 533–543.
- [13] F. Matteucci, C. Ercole, M. Del Gallo, *Front. Microbiol.* 6 (2015) 1–10.
- [14] A. Kohler, H. Bassler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, 2006.
- [15] P. Atkins, J. de Paula, *PHYSICAL CHEMISTRY*, New York, 2006.
- [16] P. Stallinga, *Physics of Organic Semiconductors*, 2009.
- [17] A. Melianas, *Non-Equilibrium Charge Motion in Organic Solar Cells*, 2017.
- [18] W. Tress, *Springer* 208 (2008) P458–P464.
- [19] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, 2001.

- [20] J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer, Maryland, 2006.
- [21] M.A.T. da Silva, (2009) Tese de doutorado; Universidade Estadual de Londrina; 176.
- [22] B. Valeur, Related Titles from WILEY-VCH Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications, 2001.
- [23] R. V. Hoffman, Organic Chemistry, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Mexico, 2004.
- [24] I.F.L.. Dias, M.A.T.D. Silva, Polimeros Semicondutores, 1<sup>a</sup> ed., Livraria da Física, São Paulo, 2012.
- [25] L.A. CURY, Grup. Óptica Semicondutores - Dep. Física ICEX. (2012).
- [26] G. Lanzani, The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.
- [27] T. Forster, Naturwissenschaften 33 (1946) 166–175.
- [28] W. Barford, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 11842–3.
- [29] Y.R. Khan, T.E. Dykstra, G.D. Scholes, Chem. Phys. Lett. 461 (2008) 305–309.
- [30] J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M.Y. Sfeir, E.A. Bielinski, S. Tomasulo, M.L. Lee, N. Hazari, A.D. Taylor, Nat. Photonics 7 (2013) 479–485.
- [31] V. Gupta, V. Bharti, M. Kumar, S. Chand, A.J. Heeger, Adv. Mater. 27 (2015) 4398–4404.
- [32] D. Han, Y. Sun, J. Yang, L. Yang, S. Jin, G. Chen, H. Song, Electrochim. Acta 109 (2013) 291–297.
- [33] K. Feron, W. Belcher, C. Fell, P. Dastoor, Int. J. Mol. Sci. 13 (2012) 17019–17047.
- [34] M. Ichikawa, D. Wróbel, A. Graja, Y.R. Khan, T.E. Dykstra, G.D. Scholes, K. Feron, W. Belcher, C. Fell, P. Dastoor, G. Xu, N. Lu, W. Wang, N. Gao, Z. Ji, L. Li, M. Liu, Int. J. Mol. Sci. 23 (2013) 239–243.
- [35] D.L. Andrews, C. Curutchet, G.D. Scholes, Laser Photonics Rev. 5 (2011) 114–123.
- [36] J.W. Kim, S. Il You, N.H. Kim, J.-A. Yoon, K.W. Cheah, F.R. Zhu, W.Y. Kim, Sci. Rep. 4 (2014) 7009.
- [37] A. Technologies, [www.pvlighthouse.com.au](http://www.pvlighthouse.com.au), acessado em 05/02/2018.
- [38] B. Mazhari, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1021–1033.
- [39] N.A.D. Yamamoto, Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume, Tese de Doutorado; Universidade Federal do Paraná (2014).

- [40] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185.
- [41] G. Xu, N. Lu, W. Wang, N. Gao, Z. Ji, L. Li, M. Liu, *Org. Electron.* 23 (2015) 53–56.
- [42] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* 376 (1995) 498–500.
- [43] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* (80-. ). 270 (1995) 1789–1791.
- [44] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1929–1940.
- [45] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3693–3723.
- [46] F. Zhang, O. Inganäs, Y. Zhou, K. Vandewal, *Natl. Sci. Rev.* 3 (2016) 222–239.
- [47] F. Gao, O. Inganäs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20291–20304.
- [48] K. Vandewal, S. Albrecht, E.T. Hoke, K.R. Graham, J. Widmer, J.D. Douglas, M. Schubert, W.R. Mateker, J.T. Bloking, G.F. Burkhard, A. Sellinger, J.M.J. Fréchet, A. Amassian, M.K. Riede, M.D. McGehee, D. Neher, A. Salleo, *Nat. Mater.* 13 (2014) 63–68.
- [49] B. Qi, J. Wang, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24315.
- [50] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, H. Yan, N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, A.J. Heeger, X. Guo, Z. He, Y. Liu, V. Vohra, J. Yao, K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganas, J. V. Manca, T.M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M.D. McGehee, K. Tvingstedt, T. Heumueller, K. Vandewal, M.C. Scharber, W. Li, K.H. Hendriks, A. Furlan, M.M. Wienk, R.A. Janssen, K. Vandewal, M. Wang, J.W. Jung, F. Liu, T.P. Russell, W.H. Jo, Q. Peng, N.A. Ran, Z. Ma, E. Wang, K. Vandewal, M.R. Andersson, F. Zhang, K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, K. Takimiya, G. Sauvé, R. Fernando, X. Zhan, Y. Zhong, Z. Chen, Z. Mao, J. Zhao, H. Lin, D. Sun, Y. Lin, W. Shockley, H.J. Queisser, R. Shivanna, K.D. Deshmukh, K. Chen, A.J. Barker, M.E. Reish, K.C. Gordon, J.M. Hodgkiss, S. Gélinas, F.C. Jamieson, S. Sweetnam, B.A. Gregg, H. van Eersel, R.A.J. Janssen, M. Kemerink, A. Hexemer, E. Gann, *Nat. Energy* 1 (2016) 16089.
- [51] T.M. Clarke, J.R. Durrant, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6736–6767.
- [52] F.S. et Al, *ORGANIC ELECTRONICS Materials, Processing, Devices and Applications*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2010.
- [53] F. Reviews, D. Braga, *Organic Semiconducting Materials ...*, 2011.
- [54] M. Koehler, *Modelação das Propriedades Elétricas de Dispositivos de Polímeros Conjugados* (2000).
- [55] H. Spanggaard, F.C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 83 (2004) 125–146.

- [56] W. Tress, *Organic Solar Cells*, Springer International Publishing, Cham, 2014.
- [57] M. Lenes, M. Morana, C.J. Brabec, P.W.M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1106–1111.
- [58] J. Bergqvist, *Optoelectrical Imaging Methods for Organic Photovoltaic Materials and Modules*, 2015.
- [59] J. Kniepert, I. Lange, J. Heidbrink, J. Kurpiers, T.J.K. Brenner, L.J.A. Koster, D. Neher, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8310–8320.
- [60] N.. F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, 1940.
- [61] N.A.D. Yamamoto, D.C. Grodniski, L.S. Roman, M. Koehler, M.G.E. da Luz, *Adv. Mater. Res.* 747 (2013) 591–594.
- [62] J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropicano, K.A. McGarry, O. Zeika, M.K. Riede, C.J. Douglas, S. Barlow, S.R. Marder, D. Neher, D. Spoltore, K. Vandewal, *Nat. Energy* 2 (2017) 17053.
- [63] D. Veldman, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1939–1948.
- [64] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, H. Yan, *Nat. Energy* 1 (2016) 1–48.
- [65] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010).
- [66] S.D.E. Würfel, P. ; Finkbeiner, *Appl. Phys. A* 60 (1995) 67–70.
- [67] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V Manca, *Nat. Mater.* 8 (2009) 904–909.
- [68] U. Rau, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–8.
- [69] W. Gong, M.A. Faist, N.J. Ekins-Daukes, Z. Xu, D.D.C. Bradley, J. Nelson, T. Kirchartz, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012) 1–9.
- [70] B. Nowacki, E. Iamazaki, A. Cirpan, F. Karasz, T.D.Z. Atvars, L. Akcelrud, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 6057–6064.
- [71] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* 5 (2006) 197–203.
- [72] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 864–868.
- [73] Y. Li, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 723–733.
- [74] C.F.N. Marchiori, N.A.D. Yamamoto, I.R. Grova, A.G. Macedo, M. Paulus, C.

- Sternemann, S. Huotari, L. Akcelrud, L.S. Roman, M. Koehler, *Org. Electron.* 13 (2012) 2716–2726.
- [75] C. Cui, Z. He, Y. Wu, X. Cheng, H. Wu, Y. Li, Y. Cao, W.-Y. Wong, *Energy Environ. Sci.* (2016).
- [76] S. Dimitrov, B. Schroeder, C. Nielsen, H. Bronstein, Z. Fei, I. McCulloch, M. Heeney, J. Durrant, *Polymers (Basel)*. 8 (2016) 14.
- [77] I. Heckler, J. Kesters, M. Defour, M. Madsen, H. Penxten, J. D’Haen, B. Van Mele, W. Maes, E. Bundgaard, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 181.
- [78] W. Li, W.S.C. Roelofs, M. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3304–3309.
- [79] Y. Wang, K. Liu, P. Mukherjee, D. a Hines, P. Santra, H.Y. Shen, P. Kamat, D.H. Waldeck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 5066–70.
- [80] Y. Garcia-Basabe, C.F.N. Marchiori, B.G.A.L. Borges, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 134901.
- [81] S. Zhang, L. Ye, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–20.
- [82] O. Erlik, N.A. Unlu, G. Hizalan, S.O. Hacıoglu, S. Comez, E.D. Yildiz, L. Toppare, A. Cirpan, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 1541–1547.
- [83] E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 033307.
- [84] E. Wang, L. Wang, L. Lan, J. Chen, J. Peng, Y. Cao, *Org. Photovoltaics* 7052 (2008) 70520W–70520W–10.
- [85] E. Wang, C. Li, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 797.
- [86] B.M.C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M.A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 22 (2010) 367–370.
- [87] C.F.N. Marchiori, Y. Garcia-Basabe, F. de A. Ribeiro, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 376–382.
- [88] C.F.N. Marchiori, N. a. D. Yamamoto, C.F. Matos, J. Kujala, A.G. Macedo, F. Tuomisto, A.J.G. Zarbin, M. Koehler, L.S. Roman, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 133301.
- [89] C. Fabiano, (2016); Modificações em heterojunções doador / aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos; Tese de doutorado; Universidade Federal do Paraná; Curitiba; Brasil; 162.
- [90] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5240–5244.

- [91] A. Diaz de Zerio Mendaza, J. Bergqvist, O. Bäcké, C. Lindqvist, R. Kroon, F. Gao, M.R. Andersson, E. Olsson, O. Inganäs, C. Müller, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 14354–14359.
- [92] W.-L. Xu, B. Wu, F. Zheng, X.-Y. Yang, H.-D. Jin, F. Zhu, X.-T. Hao, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 21913–21920.
- [93] S.H. Liao, H.J. Jhuo, Y.S. Cheng, S.A. Chen, Adv. Mater. 25 (2013) 4766–4771.
- [94] F. Bencheikh, D. Duché, C.M. Ruiz, J.J. Simon, L. Escoubas, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 24643–24648.
- [95] Q. Wan, X. Guo, Z. Wang, W. Li, B. Guo, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 6635–6640.
- [96] G. Conibeer, A. Willoughby, Solar Cell Materials, 2014.
- [97] I. Porphyrins, Porphyrins Excited States and Dynamics, 1986.
- [98] J.M.A. Valente, COMPOSTOS PIRRÓLICOS PARA CÉLULAS FOTO-VOLTAICAS, 2010.
- [99] T. Oku, T. Noma, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 551–555.
- [100] H. Wang, L. Xiao, L. Yan, S. Chen, X. Zhu, X. Peng, X. Wang, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, Chem. Sci. 7 (2016) 4301–4307.
- [101] S. Wang, Y. Qu, S. Li, F. Ye, Z. Chen, X. Yang, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 748–757.
- [102] Fredrik von Kieseritzky, New Oligothiophenes, Tese de doutorado ISBN 91-7283-725-X; 2004. [103] R. Friedlein, F. von Kieseritzky, S. Braun, C. Linde, W. Osikowicz, J. Hellberg, W.R. Salaneck, Chem. Commun. 1 (2005) 1974.
- [104] L.B. BUGALSKI, Porfirinas Modificadas como Material Doador de Elétrons, Universidade Federal do Paraná, 2016.
- [105] C.F.N. Marchiori, M. Koehler, Synth. Met. 160 (2010) 643–650.
- [106] J. Sakai, T. Taima, T. Yamanari, K. Saito, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 1149–1153.
- [107] Y. Zheng, W.J. Potscavage, T. Komino, M. Hirade, J. Adachi, C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 143304.
- [108] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 1–4.
- [109] D. Di Nuzzo, Tese de Doutorado, Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven (2012).
- [110] S. Pfuetzner, Tese de Doutorado, Institut f'ur Angewandte Photophysik (2011).



- [111] F. Zhang, Z. Zhuo, J. Zhang, X. Wang, X. Xu, Z. Wang, Y. Xin, J. Wang, J. Wang, W. Tang, Z. Xu, Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 97 (2012) 71–77.
- [112] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* (80-. ). 258 (1992) 1474–1476.
- [113] G. Orlandi, F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 289–308.
- [114] J. Hou, O. Inganäs, R.H. Friend, F. Gao, *Nat. Mater.* 17 (2018) 119–128.
- [115] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1170–1174.
- [116] F. Huang, Y. Cao, *Acta Polym. Sin.* (2016) 399–401.
- [117] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* 1 (2016) 15027.
- [118] C. Wang, W. Zhang, X. Meng, J. Bergqvist, X. Liu, Z. Genene, X. Xu, A. Yartsev, O. Inganäs, W. Ma, E. Wang, M. Fahlman, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700390.
- [119] J. Singh, M. Narayan, D. Ompong, F. Zhu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 7095–7099.
- [120] H. Huang, L. Yang, B. Sharma, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11501–11517.
- [121] J. Važgėla, M. Stephen, G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, *Lith. J. Phys.* 57 (2017) 37–41.
- [122] H. Li, K. Lu, Z. Wei, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602540.
- [123] C. Wang, X. Xu, W. Zhang, S. Ben Dkhil, X. Meng, X. Liu, *Nano Energy* 37 (2017) 24–31.
- [124] X. Yang, F. Zheng, W. Xu, P. Bi, L. Feng, J. Liu, X. Hao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 618–627.
- [125] J. Farinhas, R. Oliveira, R. Hansson, L.K.E. Ericsson, E. Moons, J. Morgado, A. Charas, *Org. Electron.* 41 (2017) 130–136.
- [126] F. Zhao, Y. Li, Z. Wang, Y. Yang, Z. Wang, G. He, J. Zhang, L. Jiang, T. Wang, Z. Wei, W. Ma, B. Li, A. Xia, Y. Li, C. Wang, *Adv. Energy Mater.* 201602552 (2017) 1602552.
- [127] N.S. Gobalasingham, S. Noh, J.B. Howard, B.C. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 27931–27941.
- [128] D. Baran, R.S. Ashraf, D.A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J.A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C.J.M. Emmott, J. Nelson, C.J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J.R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Mater.* 16 (2016) 363–369.

- [129] Y. (Michael) Yang, W. Chen, L. Dou, W.-H. Chang, H.-S. Duan, B. Bob, G. Li, Y. Yang, *Nat. Photonics* 9 (2015) 190–198.
- [130] L. Lu, T. Xu, W. Chen, E.S. Landry, L. Yu, *Nat. Photonics* 8 (2014) 716–722.
- [131] M. Koppe, H.J. Egelhaaf, E. Clodic, M. Morana, L. Lüer, A. Troeger, V. Sgobba, D.M. Guldi, T. Ameri, C.J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 949–958.
- [132] Z. Xiao, X. Jia, L. Ding, *Sci. Bull.* 62 (2017) 1562–1564.
- [133] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. a Empl, P. Heremans, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3406.
- [134] C. McDowell, G.C. Bazan, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 5 (2017) 49–54.
- [135] M. Shao, Y. He, K. Hong, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Polym. Chem.* 4 (2013) 5270.
- [136] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 231–279.
- [137] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A.L. David Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 110 (2013) 43–48.
- [138] N.P. Holmes, M. Marks, P. Kumar, R. Kroon, M.G. Barr, N. Nicolaidis, K. Feron, A. Pivrikas, A. Fahy, A.D. de Z. Mendaza, A.L.D. Kilcoyne, C. M?ller, X. Zhou, M.R. Andersson, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, *Nano Energy* 19 (2016) 495–510.
- [139] L. D’Olieslaeger, G. Pirotte, I. Cardinaletti, J. D’Haen, J. Manca, D. Vanderzande, W. Maes, A. Ethirajan, *Org. Electron.* 42 (2016) 42–46.
- [140] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A.L.D. Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 110 (2013) 43–48.
- [141] N.P. Holmes, S. Ulum, P. Sista, K.B. Burke, M.G. Wilson, M.C. Stefan, X. Zhou, P.C. Dastoor, *Warwick J. Belcher*, 128 (2014) 369–377.
- [142] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A.L.D. Kilcoyne, B. Bin Gong, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Nano Energy* 2 (2013) 897–905.
- [143] M. Bag, T.S. Gehan, L.A. Renna, D.D. Algaier, P.M. Lahti, D. Venkataraman, W. Cao, J. Xue, T.R. Andersen, H.F. Dam, M. Hosel, M. Helgesen, J.E. Carle, T.T. Larsen-Olsen, S.A. Gevorgyan, J.W. Andreasen, J. Adams, N. Li, F. Machui, G.D. Spyropoulos, T. Ameri, N. Lemaitre, M. Legros, A. Scheel, D. Gaiser, K. Kreul, S. Berny, O.R. Lozman, S. Nordman, M. Valimaki, M. Vilkman, R.R. Sondergaard, M. Jorgensen, C.J. Brabec, F.C. Krebs, U. Knecht, H.J. Woitowitz, C.-C. Chueh, K. Yao, H.-L. Yip, C.-Y. Chang, Y.-X. Xu, K.-S. Chen, C.-Z. Li, P. Liu, F. Huang, Y. Chen, W.-C. Chen, A.K.Y. Jen, X. Guo, M. Zhang, C. Cui, J. Hou, Y. Li, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, N. Grossiord, Y. Galagan, M. Baunach, M.F.G. Klein, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, H. Dosch, J. Michels, E. Barrena, W. Schabel, R. Søndergaard, M. Helgesen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, T.R. Andersen, T.T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, A.P.L. Böttiger, J.E. Carlé, M. Helgesen, E. Bundgaard, K. Norrman, J.W. Andreasen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, T. Kietzke, D. Neher, M.

- Kumke, R. Montenegro, K. Landfester, U. Scherf, T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Guntner, U. Scherf, J.A. Labastide, M. Baghgar, I. Dujovne, Y.P. Yang, A.D. Dinsmore, B.G. Sumpter, D. Venkataraman, M.D. Barnes, N. Nicolaidis, B. Vaughan, C.J. Mulligan, G. Bryant, T. Zillger, B. Trnovec, A.C. Hübler, N. Holmes, N.A. Cooling, M.J. Griffith, C. Bilen, P. Kumar, K. Feron, X. Zhou, D. Elkington, W.J. Belcher, P.C. Dastoor, A. Stapleton, B. Vaughan, B. Xue, E. Sesa, K. Burke, X. Zhou, G. Bryant, O. Werzer, A. Nelson, A.L.D. Kilcoyne, L. Thomsen, E. Wanless, W. Belcher, P. Dastoor, S. Chambon, C. Schatz, V. Sebire, B. Pavageau, G. Wantz, L. Hirsch, J.J. Richards, C.L. Whittle, G. Shao, L.D. Pozzo, S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A.L.D. Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, M. Bag, T.S. Gehan, D.D. Algaier, F. Liu, G. Nagarjuna, P.M. Lahti, T.P. Russell, D. Venkataraman, X. Han, M. Bag, T.S. Gehan, D. Venkataraman, D. Maroudas, S. Cho, K.-D. Kim, J. Heo, J.Y. Lee, G. Cha, B.Y. Seo, Y.D. Kim, Y.S. Kim, S.-Y. Choi, D.C. Lim, R.M. Choueiri, A. Klinkova, H. Thérien-Aubin, M. Rubinstein, E. Kumacheva, D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A.L.D. Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor, W. Belcher, E. Verploegen, R. Mondal, C.J. Bettinger, S. Sok, M.F. Toney, Z. Bao, D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, T.P. Russell, J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, B. V. Mele, N.T. Tung, N.D. Nghia, N. Van Tuyen, *RSC Adv.* 4 (2014) 45325–45331.
- [144] B. Vaughan, E.L. Williams, N.P. Holmes, P. Sonar, A. Dodabalapur, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2647–53.
- [145] N.P. Holmes, B. Vaughan, E.L. Williams, R. Kroon, M.R. Andersson, A.L.D. Kilcoyne, P. Sonar, X. Zhou, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, *MRS Commun.* 7 (2017) 67–73.
- [146] M. Karg, T.A.F. K??nig, M. Retsch, C. Stelling, P.M. Reichstein, T. Honold, M. Thelakkat, A. Fery, *Mater. Today* 18 (2015) 185–205.
- [147] M.F. Al-Mudhaffer, M.J. Griffith, K. Feron, N.C. Nicolaidis, N.A. Cooling, X. Zhou, J. Holdsworth, W.J. Belcher, P.C. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 175 (2018) 77–88.
- [148] F. Almyahi, T.R. Andersen, N. Cooling, N.P. Holmes, A. Fahy, M.G. Barr, D. Kilcoyne, W. Belcher, P.C. Dastoor, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 52 (2018) 71–78.
- [149] N.A.D. Yamamoto, M.E. Payne, M. Koehler, A. Facchetti, L.S. Roman, A.C. Arias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 141 (2015) 171–177.
- [150] N.P. Holmes, N. Nicolaidis, K. Feron, M. Barr, K.B. Burke, M. Al-Mudhaffer, P. Sista, A.L.D. Kilcoyne, M.C. Stefan, X. Zhou, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 412–421.
- [151] S. Li, H. Zhang, W. Zhao, L. Ye, H. Yao, B. Yang, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–9.
- [152] S. Zhang, L. Ye, H. Zhang, J. Hou, *Mater. Today* 19 (2016) 533–543.
- [153] Y. Zhou, K.L. Gu, X. Gu, T. Kurosawa, H. Yan, Y. Guo, G.I. Koleilat, D. Zhao, M.F. Toney, Z. Bao, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5037–5042.

- [154] Z. Zheng, O.M. Awartani, B. Gautam, D. Liu, Y. Qin, W. Li, A. Bataller, K. Gundogdu, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* 29 (2017) 3–8.
- [155] W. Zhao, L. Ye, S. Li, X. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, M. Ghasemi, C. He, H. Ade, J. Hou, *Sci. China Mater.* 60 (2017) 697–706.
- [156] Y. Wu, Y. Zou, H. Yang, Y. Li, H. Li, C. Cui, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) acsami.7b11488.
- [157] A. Wadsworth, R.S. Ashraf, M. Abdelsamie, S. Pont, M. Little, M. Moser, Z. Hamid, M. Neophytou, W. Zhang, A. Amassian, J.R. Durrant, D. Baran, I. McCulloch, *ACS Energy Lett.* (2017) 1494–1500.
- [158] G.E. Park, S. Choi, S.Y. Park, D.H. Lee, M.J. Cho, D.H. Choi, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–10.
- [159] S. V. Dayneko, A.D. Hendsbee, G.C. Welch, *Chem. Commun.* 53 (2017) 1164–1167.
- [160] S. Kim, P.A. Thiessen, E.E. Bolton, J. Chen, G. Fu, A. Gindulyte, L. Han, J. He, S. He, B.A. Shoemaker, J. Wang, B. Yu, J. Zhang, S.H. Bryant, *Nucleic Acids Res.* 44 (2016) D1202–D1213.
- [161] W. Renzi, (2015) Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Londrina 129.
- [162] C.Y. Yang, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 83 (1996) 85–88.
- [163] 1-Material, <http://www.1-material.com/pce-10/> acesso em 02/01/2018.
- [164] F. Zhang, K.G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M.R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 667–674.
- [165] H.F. Xiang, Z.X. Xu, V.A.L. Roy, C.M. Che, P.T. Lai, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 1–6.
- [166] O.D. Lourenco, L. Benatto, C.F.N. Marchiori, H.C. Avila, N.A.D. Yamamoto, C.K. Oliveira, M.G.E. da Luz, M. Cremona, M. Koehler, L.S. Roman, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 16035–16044.
- [167] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–38.
- [168] G.E. Park, S. Choi, S.Y. Park, D.H. Lee, M.J. Cho, D.H. Choi, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017).
- [169] M. Koehler, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, D.Z. Grodniski, L.S. Roman, 033304 (2013) 1–6.
- [170] O.K. Kwon, J.-H. Park, D.W. Kim, S.K. Park, S.Y. Park, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1951–1956.
- [171] N.K. Elumalai, A. Saha, C. Vijila, R. Jose, Z. Jie, S. Ramakrishna, *Phys. Chem. Chem.*

- Phys. 15 (2013) 6831.
- [172] J. Oh, K. Kranthiraja, C. Lee, K. Gunasekar, S. Kim, B. Ma, B.J. Kim, S.H. Jin, *Adv. Mater.* 28 (2016) 10016–10023.
  - [173] S.R. Cowan, A. Roy, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 245207.
  - [174] J.L. Wu, F.C. Chen, Y.S. Hsiao, F.C. Chien, P. Chen, C.H. Kuo, M.H. Huang, C.S. Hsu, *ACS Nano* 5 (2011) 959–967.
  - [175] Z. Tang, B. Liu, A. Melianas, J. Bergqvist, W. Tress, Q. Bao, D. Qian, O. Inganäs, F. Zhang, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1900–1907.
  - [176] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1323–1338.
  - [177] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T.R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K.R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D.M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.B. Bonekamp, A.J.J.M. Van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1253–1267.
  - [178] S.A. Gevorgyan, I.M. Heckler, E. Bundgaard, M. Corazza, M. Hösel, R.R. Søndergaard, G.A. Dos Reis Benatto, M. Jørgensen, F.C. Krebs, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017).
  - [179] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, B. Hu, *Energy Environ. Sci.* 9 (2015) 281–322.
  - [180] R.F. Khairutdinov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 761–769.
  - [181] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5868–5923.
  - [182] F. Huang, K.-S. Chen, H.-L. Yip, S.K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, A.K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13886–13887.
  - [183] T. Forster, *Discuss. Faraday Soc.* (1959) 7–17.
  - [184] X. Gong, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 5437–5448.
  - [185] Y.-C. Chang, C.-L. Wang, T.-Y. Pan, S.-H. Hong, C.-M. Lan, H.-H. Kuo, C.-F. Lo, H.-Y. Hsu, C.-Y. Lin, E.W.-G. Diau, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8910.
  - [186] L.-L. Li, E.W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 291–304.
  - [187] S. Shi, X. Wang, Y. Sun, S. Chen, X. Li, Y. Li, H. Wang, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11006.
  - [188] N. Cooling, K.B. Burke, X. Zhou, S.J. Lind, K.C. Gordon, T.W. Jones, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1767–1774.

- [189] Y. Garcia-Basabe, C.F.N. Marchiori, B.G.A.L. Borges, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 134901.
- [190] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Kratschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8630–8633.
- [191] D. Kekuda, J. Huang, K. Ho, C. Chu, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2764–2768.
- [192] T. Goh, J.-S. Huang, B. Bartolome, M.Y. Sfeir, M. Vaisman, M.L. Lee, A.D. Taylor, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 18611–18621.
- [193] M. Zhang, F. Zhang, Q. An, Q. Sun, W. Wang, J. Zhang, W. Tang, *Nano Energy* 22 (2016) 241–254.
- [194] K. Feron, J.M. Cave, M.N. Thameel, C. O’Sullivan, R. Kroon, M.R. Andersson, X. Zhou, C.J. Fell, W.J. Belcher, A.B. Walker, P.C. Dastoor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 20928–20937.
- [195] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M. a J. Michels, R. a J. Janssen, *Nano Lett.* 5 (2005) 579–583.
- [196] J.W. Arbogast, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8886–8889.
- [197] A.R.S. Kandada, G. Grancini, A. Petrozza, S. Perissinotto, D. Fazzi, S.S.K. Raavi, G. Lanzani, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2073.